Über das Tetra-Amido-Diphenyl-Para-Azophenylen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt am 20. Februar 1914

von

Ernst Goldstein

aus Aschersleben.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Borna-Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0131

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Sommersemester 1912 bis zum Wintersemester 1913/14 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn

Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul

und Herrn Privatdozenten

Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka

meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil 2

Experimenteller Teil 18

I. Versuche über die Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Wasserstoffsuperoxyd 18

1. Einfluß verschiedener Konzentrationen des p-Phenylendiamins 19

2. Einfluß der Menge der zugesetzten 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung 21

3a) Einfluß der Einwirkungsdauer des Wasserstoffsuperoxyds bei variierender Konzentration des p-Phenylendiamins 22

3b) Einfluß der Einwirkungsdaunr auf den Oxydationsvorgang bei verschiedenen großem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd 23

4. Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsvorgang 24

II. Kontrolle der oxydierten p-Phenylendiaminlösungen auf ihren Gehalt an p-Phenylendiamin 29

III. Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Kaliumferricyanid 33

IV. Darstellung und Eigenschaften der Bandrowskischen Base 36

a) Darstellung 36

b) Eigenschaften der Bandrowskischen Base 36

Äußeres Aussehen 36

Löslichkeit 36

Schmelzpunkt 37

Analyse 38

Kristallwassergehalt 39

V. Über die Salzbildung der Bandrowskischen Base

1. Schwefelsaures Salz 40

2. Platinchlorwasserstoffsaures Salz 42

Seite

3. Einwirkung von Salzsäure 42
4. Einwirkung von Oxalsäure 42
5. Einwirkung von Pikrinsäure 42

VI. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Säureanhydriden und Säurechloriden 43
1. Acetylderivat 43
2. Propylderivat 44
3. o-Phtalylderivat 45
4. Benzoylderivat 46

VII. Einwirkung der Thioessigsäure auf die Bandrowskische Base 46

VIII. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Säureestern 48
1. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Phenylisocyanat 48
2. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Chlorkohlensäureäthylester 49

IX. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Aldehyden 50
1. Kondensation mit Benzalaldehyd 52
2. Kondensation mit Zimtaldehyd 54
3. Kondensation mit Anisaldehyd 54
4. Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd 55
5. Kondensation mit p-Chlorbenzaldehyd 56
6. Kondensation mit Vanillin 57
7. Kondensation mit Piperonal 57
8. Kondensation mit p-Oxybenzaldehyd 58
9. Kondensation mit Salicylaldehyd 59
10. Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd 60
11. Kondensation mit m-Chlorbenzaldehyd 60

X. Versuche über den Einfluß der salpetrigen Säure auf die Bandrowskische Base 61

Schluß und Zusammenfassung 62

Einleitung.

Während früher die Färbung von Haaren — tierischer wie Menschenhaare — mittels anorganischer Salze, wie Blei-, Silbersalze usw., durchgeführt wurde, so benutzt man heutzutage hierzu organische Verbindungen. Da man nun auf Haare, die sich noch im tierischen Hautgewebe befinden, Farbstoffe nicht direkt fixieren kann, so muß man dazu Stoffe benutzen, bei denen die Pigmentbildung erst beim Aufbringen auf das Haar bewirkt wird. Einer dieser Stoffe ist das p-Phenylendiamin, das die Eigenschaft besitzt, durch Oxydationsmittel sich leicht zu einem dunklen Pigment oxydieren zu lassen. So ideal nun das p-Phenylendiamin für die Färbung von Haaren ist, so ist seine Verwendung speziell für das Menschenhaar infolge seiner Giftigkeit nicht zulässig. Trotzdem wurden immer weitere Versuche gemacht, diese unangenehmen Nebenwirkungen zu umgehen, und es tauchten Verfahren auf, die bezweckten, das p-Phenylendiamin vollständig zu oxydieren, ehe es auf das Haar gebracht wurde. Da nun aber bis heute die Oxydationsbedingungen noch nicht geklärt sind, und andererseits das Oxydationsprodukt noch nicht vollständig erforscht ist, so war es von Interesse, diesen beiden Punkten näherzutreten, was vom Verfasser in vorliegender Arbeit ausgeführt wurde.

Theoretischer Teil.

Das p-Phenylendiamin wurde um das Jahr 1860 von A. W. Hoffmann[1]) zum ersten Male bei der Reduktion des p-Nitranilins mittels Essigsäure und Eisen erhalten. Bald darauf wurde es auch von anderen[2]) auf die verschiedenste Weise hergestellt, und von Jahr zu Jahr kamen immer noch weitere Methoden hinzu.[3]) Für viele technische Zwecke geschieht die Darstellung des p-Phenylendiamins fabrikmäßig,[4]) und eine Anzahl dieser Gewinnungsmethoden ist patentrechtlich geschützt.[5]) Aus der Konstitution des p-Phenylendiamins erklärt sich dessen außerordentliche Reaktionsfähigkeit, und es existiert daher eine große Zahl von Derivaten des p-Phenylendiamins. Auch als Ausgangsprodukt für die Herstellung vieler Farbstoffe hat das p-Phenylendiamin und seine Abkömmlinge große Bedeutung, so z. B. für die Azofarbstoffe,[6]) für die Schwefelfarbstoffe,[7])

---

[1]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 1863 S. 322; Journal für praktische Chemie 1863 S. 422.

[2]) Martius Grieß, Zeitschr. f. Chemie 1866 S. 136; Lermonton, Ber. 5 S. 235; Davidis, Journal f. prakt. Chemie (2) 54 S. 87; Hobrecker, Ber. 5 S. 920.

[3]) Bamberger, Ber. 28 S. 250; Thiele, Weelen, Ber. 28 S. 1539; Hantzsch, Borkhaus, Ber. 39 S. 91; Goldberger, Comptes rendus 1900 II S. 1014.

[4]) Ludwig Paul, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897 S. 149.

[5]) D.R.P. 80323, 121835.

[6]) Friedländers Fortschritte in der Teerfarbenfabrikation IV S. 1002—1015, I S. 522—524, III S. 601.

[7]) Comptes rendus II S. 932; D.R.P. 131999, 130440.

für die Farbstoffe der Indulinreihe,[1]) für die Safranine u. a.

Eine sehr hervorragende Eigenschaft des p-Phenylendiamins ist seine leichte Oxydationsfähigkeit; so färbt es sich schon beim Stehen an der Luft braun. Diese Eigenschaft des p-Phenylendiamins wurde unabhängig voneinander von E. v. Bandrowski und E. Erdmann näher untersucht. Während Bandrowski das Verhalten des p-Phenylendiamins bei der Oxydation vom rein theoretischen Standpunkte aus betrachtet, stellte Erdmann zum Zwecke der praktischen Verwertbarkeit darüber Forschungen an.

Aus Bandrowskis Untersuchungen ist folgendes hervorzuheben.[2]) Schon durch den Sauerstoff der Luft wird die wäßrige, ammoniakalische Lösung des p-Phenylendiamins oxydiert; beschleunigt wird diese Oxydation, wenn man Sauerstoff durch die Lösung leitet. Das Oxydationsprodukt setzt sich dann in bronzefarbenen Kristallblättchen zu Boden. Eine zweite Oxydationsmethode besteht darin, daß man Kaliumferricyanid als oxydierendes Mittel auf die Lösung des salzsauren p-Phenylendiamins einwirken läßt. Hierbei geschieht die Oxydation in sehr kurzer Zeit, und die Ausbeuten an Oxydationsprodukt sind, falls man mit der Theorie entsprechenden Mengen[3]) arbeitet, fast quantitativ.

E. Erdmann,[4]) der sich längere Zeit mit der Auffindung von Verfahren zum Färben von Pelzen beschäftigte, wandte die leichte Oxydationsfähigkeit des p-Phenylendiamins für die Praxis an. Er machte die Beobachtung, daß „durch Oxydation von p-Phenylendiamin schon in der Kälte dunkle Farbstoffe entstehen, die, auf der Faser

---

[1]) Friedländers Fortschritte in der Teerfarbenfabrikation I S. 294–297, II S. 191, 195, 209, III S. 315.

[2]) Monatshefte für Chemie 1889 S. 123; Ber. 27 I S. 480.

[3]) D. h. solchen, die dem stöchiometrischen Umsetzungsverhältnissen entsprechen (s. S. 19).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894 S. 424.

erzeugt, sich namentlich zum Färben von Haaren eignen".[1]) Es ist sehr wichtig, daß die Farbstoffbildung schon in der Kälte erfolgt, da Pelzwerk durch höhere Temperatur ungünstig beeinflußt wird. Auf dieser Grundlage wurde das Verfahren ausgebaut; mit Hilfe von verschiedenen oxydierenden Mitteln, wie Eisenchlorid, übermangansauren Salzen, Kaliumbichromat und Wasserstoffsuperoxyd, und durch Variierung der Konzentration der Lösungen ist man in der Lage, Färbungen vom hellsten Blond bis zum tiefsten Schwarz zu erzielen, die sich durch ihre Echtheit auszeichnen.[2]) Dieses Verfahren ist durch Deutsches Reichspatent Nr. 47349 geschützt. Es lag nun sehr nahe, diese Eigenschaft des p-Phenylendiamins auch zum Färben von Menschenhaar auszunutzen, und hier kam von den genannten Oxydationsmitteln nur das Wasserstoffsuperoxyd in Betracht, weil dieses die menschliche Haut weder angreift noch färbt. Aber in der Praxis machten sich gegen diese Anwendung sehr bald große Bedenken geltend[3]) infolge von unangenehmen, schädlichen Wirkungen des p-Phenylendiamins auf die Haut des menschlichen Körpers. Diese Erfahrung veranlaßte auch die Behörden, gegen die Anwendung des p-Phenylendiamins zum Färben von Menschenhaar einzuschreiten.[4])

In neuerer Zeit sind nun verschiedene Anwendungsformen des p-Phenylendiamins zum Haarfärben in den Handel gekommen, die darauf abzielen, die Giftigkeit des p-Phenylendiamins durch vorheriges Mischen mit dem zur Verwendung geeigneten Oxydationsmittel, nämlich Wasserstoffsuperoxyd,

---

[1]) Ber. 37 III S. 2776.

[2]) Friedländers Fortschritte in der Teerfarbenfabrikation II S. 498.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894 S. 429; Zentralblatt 1905 II S. 1809.

[4]) Kgl. Bayr. Verordn. v. 16. Juni 1895, „den Verkehr mit Giften betreffend".

aufzuheben oder wenigstens herabzusetzen. Deshalb mußte es von Interesse sein, festzustellen, in welchem Zeitraum die Reaktion unter den in Betracht kommenden Bedingungen erfolgt, und das p-Phenylendiamin als solches verschwindet und somit nicht mehr schädlich auf die Haut wirken kann. Die Klärung dieser Verhältnisse hat einen ganz besonderen Wert für die Überwachung derartiger Haarfärbemittel.

E. Erdmann hatte sich schon mit der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das p-Phenylendiamin befaßt.[1]) Er hat aber diese Reaktion mehr von allgemeinen Gesichtspunkten aus studiert und hat deshalb keinen besonderen Wert auf alle Bedingungen, die auf die Oxydation einen Einfluß haben können, wie Zeit, Konzentration und Temperatur, gelegt. Durch zwei Versuche sucht Erdmann die stöchiometrischen Verhältnisse des Vorganges aufzuklären. Er erhielt, als er molekulare Mengen von 3 % igem Wasserstoffsuperoxyd und 1 bis 2 % igem p-Phenylendiaminlösungen aufeinander etwa einen Tag einwirken ließ, Ausbeuten an Oxydationsprodukt von 80 bis 90 %,[2]) wonach also nach dieser Zeit fast alles p-Phenylendiamin verbraucht worden sein soll.

Ich habe nun den Verlauf dieser Reaktion weiter zu klären versucht durch eine große Zahl von Versuchen, bei denen die Konzentration der Lösung an p-Phenylendiamin, die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds, die Einwirkungsdauer und die Temperatur eingehend berücksichtigt wurden.

1. Zunächst ließ ich die Konzentration des p-Phenylendiamins entsprechend den praktischen Verhältnissen in der Lösung zwischen 1 % und 4 % variieren bei Einwirkung molekularer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Diamin. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde als dreiprozentige Lösung

---

[1]) Ber. 37 III S. 2906 u. f.

[2]) In bezug auf die theoretisch zu erwartende Menge s. S. 19.

angewandt, wie sie ja hauptsächlich für die Praxis nur in Betracht kommt. Es ergab sich, daß der Einfluß dieser Konzentrationen auf die Geschwindigkeit der Einwirkung keinen bedeutenden Einfluß hat. Nach 24stündigem Einwirken wurden 6 % bis höchstens 16,3 % der theoretisch möglichen Mengen[1]) an Bandrowskischer Base erhalten, in keinem Falle konnten auch nur annähernd so hohe Ausbeuten wie bei Erdmanns Versuchen festgestellt werden. Vielleicht waren dessen gefundene Ausbeuten nicht von derselben Reinheit wie bei den in dieser Arbeit niedergelegten Versuchen. Außerdem machte ich im Gegensatz zu Erdmann die Erfahrung, daß es nicht möglich war, nach der Kjeldahlschen Methode den Stickstoffgehalt der Bandrowskischen Base genau zu bestimmen, während Erdmann ohne weiteres nach dieser Methode den richtigen Wert erhält. Ich fand den Stickstoffgehalt bei etwa 30 Bestimmungen nach Kjeldahl stets um 2—3 % zu niedrig, während die Dumassche Stickstoffbestimmung sogleich das richtige Resultat lieferte. Das stimmt mit der von Dafert[2]) gemachten Beobachtung überein, daß in verschiedenen Verbindungen, in denen der Stickstoff eine besondere Bindung hat, wie in Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Aminoazokörpern, er sich nach Kjeldahl nicht vollständig bestimmen läßt. Da nun bei der Bandrowskischen Base zwei Stickstoffatome eine besondere Bindung haben, so steht meine Erfahrung im Einklang mit Daferts Ausführungen.

2. Dann untersuchte ich den Einfluß von verschieden großem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxydation des Diamins. Ich ließ auf eine möglichst niedrigprozentige p-Phenylendiaminlösung von bekanntem Gehalt (1,88 %) verschieden große Mengen von dreiprozentiger Wasserstoff-

---

[1]) s. S. 19.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 27 S. 224.

superoxydlösung einwirken, die sowohl kleiner als auch größer als die theoretisch erforderliche Menge[1]) waren. Der Einfluß dieser Menge war in allen Fällen nach eintägigem Einwirken sehr deutlich, und zwar waren die abgeschiedenen Mengen Bandrowskischer Base den angewandten Mengen Wasserstoffsuperoxyd fast genau proportional, bei längerer Einwirkung indessen tritt der Einfluß eines Überschusses an Wasserstoffsuperoxyd nicht in diesem Maße mehr hervor, so betrug z. B. die Ausbeute an Bandrowskischer Base bei einem Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoffsuperoxyd 7,2 %, bei fast vierfach stärkerem Zusatz Wasserstoffsuperoxyd 27,7 %, nach dreißigtätiger Einwirkung betrug jedoch die Ausbeute bei der erstgenannten Lösung 27,6 % und bei der zweiten 61,0 % der theoretisch möglichen Menge.[2]) Wendet man sehr große Überschüsse von Wasserstoffsuperoxyd an, so wird schließlich ein stark verunreinigtes Oxydationsprodukt erhalten.

3. Versuche, bei denen der Einfluß der Einwirkungsdauer berücksichtigt wurde, zeigten, daß die Reaktion unter den obengenannten Verhältnissen sehr langsam verläuft. Nach siebentägiger Einwirkung betragen die Ausbeuten an Oxydationsprodukt erst etwa 30—40 % der angewandten p-Phenylendiaminmenge und selbst nach dreimonatlichem Einwirken nur gegen 60 %.

4. Auch die Temperatur übt, wie zu erwarten war, einen Einfluß auf die Oxydation aus. Es ergab sich, daß mit der Steigerung der Temperatur eine Beschleunigung der Reaktion verbunden ist, allerdings auch auf Kosten der Reinheit des Oxydationsproduktes. Innerhalb der Temperaturgrenzen, die auf die Haut nicht ungünstig einwirken, ist der Einfluß der Temperatur nicht wesentlich. So wurde nach siebenstündigem Einwirken bei 5° 3 %, bei 20° 5,3 %,

---

[1]) s. S. 19.
[2]) s. S. 19.

bei 33° 7,1 %, bei 55° 16,0 % Ausbeute an Bandrowskischer Base erhalten in bezug auf die theoretisch mögliche Menge.[1]) Bei diesen Versuchen entsprachen die übrigen Bedingungen denen von 1. Bei 87° betrug die Ausbeute 40,8 %; indessen tritt bei dieser Temperatur durch heftige Oxydation eine teilweise Zersetzung des p-Phenylendiamins ein, und es entsteht dabei Ammoniak, dessen Entwicklung sich sogar durch den Geruch bemerkbar macht. Läßt man das Wasserstoffsuperoxyd auf kochende p-Phenylendiaminlösung einwirken, so verläuft die Reaktion zum größten Teil in dieser Richtung, und es wurden nur 17,7 % sehr unreiner Bandrowskischer Basen erhalten; bei diesen Verhältnissen fand ich dasselbe wie Erdmann,[2]) der bei der Oxydation des p-Phenylendiamins bei Siedetemperatur auch nur geringe Mengen Bandrowskischer Base erhalten hatte.

Sehr wichtig war es nun, festzustellen, ob das p-Phenylendiamin, das nicht zur Bandrowskischen Base oxydiert wird, als solches in der Flüssigkeit zurückbleibt. Zu diesem Zwecke untersuchte ich bei allen schon beschriebenen Versuchen Proben der jeweiligen schon teilweise oxydierten p-Phenylendiaminlösungen auf ihren Gehalt an noch unveränderten p-Phenylendiamin. Für diese Kontrolle erwies sich als beste Methode die Fällung des noch in der Lösung befindlichen Diamins als Chinondichlordiimid mittels eines großen Überschusses von Chlorkalklösung, eine von Krause[3]) gefundene Reaktion, die bisher aber noch niemals zum quantitativen Nachweis des p-Phenylendiamins benutzt worden ist. Deswegen wurden zunächst eine Reihe orientierender Versuche angestellt, inwieweit sich diese Arbeitsweise für quantitative Proben benutzen läßt; das Ergebnis derselben zeigte, daß sich in reinen p-Phenylendiaminlösungen 93—95 % des darin enthaltenen p-Phenylendiamins als

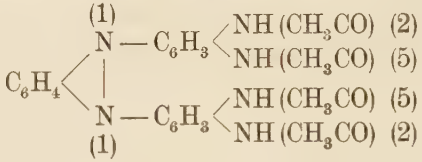
[1]) s. S. 19.
[2]) Ber. 37 III S. 2908/9.
[3]) Ber. 1879 S. 47/48.

Chinondichlordiimid bestimmen lassen. Damit war der Beweis erbracht, daß diese Chinondichlordiimidmethode dazu benutzt werden konnte, die Mengen des unveränderten Diamins bei den vorgenommenen Versuchen zu bestimmen, und es konnte so nachgewiesen werden, daß selbst nach einer mehrtägigen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das p-Phenylendiamin noch 40—60 % des angewandten Diamins als solches vorhanden ist. Sogar nach dreimonatlicher Einwirkungsdauer konnten erhebliche Mengen p-Phenylendiamin in den Lösungen festgestellt werden. Außerdem zeigte es sich, daß etwa 20 % des p-Phenylendiamins weiter oxydiert werden und in nicht faßbare Verbindungen übergehen.

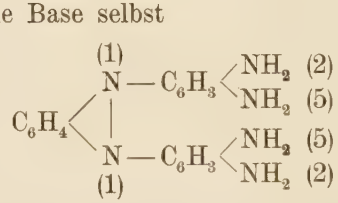
Bandrowski[1]) war es gelungen, die Konstitution des von ihm erhaltenen Oxydationsproduktes in den Grundzügen aufzuhellen. Er stellte zunächst die Formel der Base fest, als $C_{18}H_{18}N_6$. Außerdem nahm er an, daß mit einem Molekül $C_{18}H_{18}N_6$ ein Molekül Kristallwasser verbunden ist. Durch schwache Reduktion konnte er aus dieser Substanz einen Leukokörper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_6$ gewinnen, während er bei stärkerer Reduktion wieder p-Phenylendiamin erhielt; so hatte er den Beweis erbracht, daß der Stoff drei p-Phenylendiaminreste enthält. Ferner gelang es ihm, durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur ein Acetylderivat herzustellen, in dem vier Acetylgruppen enthalten waren, und deren Zahl er auch durch Acetylieren bei höherer Temperatur und ihm zugeschmolzenen Rohr nicht vergrößern konnte. Es müssen also im Molekül $C_{18}H_{18}N_6$ vier durch Acetylgruppen ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sein, die sicherlich von Amidogruppen abstammen. Da nun im Stoff $C_{18}H_{18}N_6$ sechs Stickstoffatome vorhanden sind, so nahm Bandrowski an, daß

[1]) Ber. 1894, I S. 482—486.

die zwei anderen Stickstoffatome tertiär gebunden seien. Diese Annahme konnte er auch beweisen, indem er zeigte, daß das dargestellte Reduktionsprodukt des Acetylderivates eine schwache, zweisäurige Base ist, deren Salze sich schon durch Wasser zerlegen lassen, eine Eigenschaft, die sich bei vielen sekundären Basen zeigt. Die in diesem Reduktionsprodukt derart nachgewiesenen Imidgruppen stammen nun nach Bandrowskis Annahme von einer :N.N:-Gruppe her, so daß sich für das Acetylderivat die Formel



und also für die Base selbst



als Konstitution ergibt. Es ist also ein Tetraamidodiphenylparaazophenylen.

Erdmann[1]) hatte vermutet, daß der mittels Oxydation des p-Phenylendiamins durch Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Stoff mit der von Bandrowski entdeckten Base identisch sei. Trotzdem er den Schmelzpunkt seines Oxydationsproduktes zu 242—243° fand, während Bandrowski. einen solchen von 230—231° angegeben hatte, und trotzdem die von ihm hergestellte Base kein Kristallwasser enthält, konnte er die Identität beider Stoffe feststellen Nach seiner Untersuchung bestätigt und vertieft er auch die von Bandrowski erwiesene Konstitution auf einfachere Weise.

---

[1]) Ber. 37, III S. 2906, 2909/10, 2912.

Während also die Konstitution der Bandrowskischen Base aufgeklärt ist, war es doch von Interesse, zu untersuchen, ob die Häufung der Amidogruppen in der Bandrowskischen Base nicht von Einfluß auf ihr chemisches Verhalten ist. Es wurden daher eine Reihe von für die Amidogruppe typischen Reaktionen ausgeführt.

Die zu diesem Zwecke erforderliche Bandrowskische Base wurde nicht durch Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Wasserstoffsuperoxyd dargestellt, sondern durch Oxydation mittels des von Bandrowski[1]) angegebenen Kaliumferricyanids, weil dieses insofern Vorteile bietet, daß mit Hilfe dieses Oxydationsmittels in verhältnismäßig kurzer Zeit fast quantitative Ausbeuten von Bandrowskischer Base gewonnen werden.

Die erhaltene Bandrowskische Base hatte folgende Eigenschaften. Sie bildet broncefarbene bis dunkelbraune, bald kleine, bald größere Kristalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Willstätter[2]) gibt als Lösungsmittel für die Bandrowskische Base Nitrobenzol und Anilin an, woraus diese gut auskristallisiert. Nach meinen Erfahrungen ist das beste Lösungsmittel für die Bandrowskische Base das Pyridin; zwar ist die Base aus diesem Lösungsmittel nicht zur Kristallisation zu bringen, jedoch kann das Pyridin sehr gut zu ihrer Reinigung verwandt werden. Der Schmelzpunkt der umkristallisierten oder gereinigten Bandrowskischen Base wurde zu 239—240° gefunden, dieser stimmt mit dem von Willstätter[3]) angegebenen von 238—238,5° nahezu überein, während die Angaben Bandrowskis[4]) und Erdmanns[5]) über diesen Punkt stark abweichen (der

[1]) Ber. 1894, I S. 481.
[2]) Ber. 1904, II S. 1506.
[3]) Ber. 1904, II S. 1507.
[4]) Ber. 1894, I S. 480.
[5]) Ber. 1904, III S. 2907.

erstere fand einen Schmelzpunkt von 230—231° und der letztere einen solchen von 242—243°).

Besondere Aufmerksamkeit erregte die Frage, ob die Bandrowskische Base Kristallwasser enthält. Nach Bandrowskis[1]) Untersuchungen wäre mit einem Molekül Bandrowskischer Base ein Molekül Kristallwasser verbunden, während Erdmann[2]) für die Bandrowskische Base kein Kristallwasser feststellen konnte. Meine Untersuchungsergebnisse weisen mit Sicherheit darauf hin, daß sowohl die durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd als auch die mittels Kaliumferricyanid gewonnene Bandrowskische Base kristallwasserfrei ist.

Schon bei Einwirkung von Säuren zeigte es sich, daß die vier Amidogruppen der Bandrowskischen Base sich so verhalten, wie wir es bei einfachen Aminen gewöhnt sind. Eine Einwirkung geschah in allen Fällen, doch ließen sich analysierbare Stoffe nur durch Einwirkung von Schwefelsäure und Platinchlorwasserstoffsäure gewinnen, indem zwei Moleküle dieser Säuren sich mit einem Molekül Bandrowskischer Base verbanden: zu dem schwefelsauren Salz $C_{18}H_{18}N_6$, $2\,H_2SO_4$, und dem platinchlorwasserstoffsauren Salz $C_{18}H_{18}N_6$, $2\,H_2PtCl_6$.

Ganz normal reagierten die Amidogruppen der Bandrowskischen Base mit Säureanhydriden und Säurechloriden, und zwar trat zu jeder der Amidogruppen ein Säurerest. So wurden das Tetraacetyl-, Tetrapropyl-, Di-o-Phtalyl- und Tetrabenzoylderivat der Bandrowskischen Base erhalten.

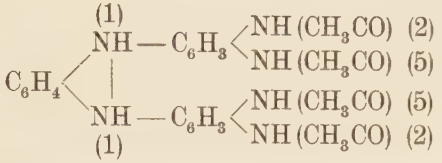
Interessant war das Verhalten der Thioessigsäure gegenüber der Bandrowskischen Base. Die Thioessigsäure wirkte nicht nur acetylierend auf diese, sondern gleichzeitig auch reduzierend. Auf diese Weise wurde der schon

---

[1]) Ber. 1894, I S. 481.

[2]) Ber. 1904, III S. 2907.

von Bandrowski[1]) durch Reduktion des Acetylderivates mittels Phenylhydrazin oder Schwefelammonium gewonnene Stoff erhalten, dessen Konstitution wir uns denken als



und der als Tetra-acetylamidodiphenyl-p-phenylendiamin anzusprechen ist.

In gewöhnlicher Weise wirkten Phenylisocyanat und Chlorkohlensäureäthylester auf die Bandrowskische Base ein. Im ersten Falle wurde der Diphenylparaazophenylen-tetraphenylharnstoff, im zweiten Falle das Diphenylparaazophenylentetra-urethan erhalten.

Ein besonderes Verhalten zeigen in manchen Fällen die Aldehyde gegenüber der Bandrowskischen Base. Im allgemeinen reagieren primäre und sekundäre aromatische Amine mit Aldehyden in der Weise, daß unter Austritt von einem Molekül Wasser ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Amin sich kondensieren. Schiff,[2]) W. v. Miller und I. Plöchl[3]) haben sich besonders mit Untersuchungen über die Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Aminoderivate beschäftigt. — Die aliphatischen Aldehyde wirken auf primäre aromatische Amine nicht nur in dieser Richtung ein,[4]) sondern bilden durch Polymerisation und Atomverschiebung mit ihnen noch andere Verbindungen. Die Bandrowskische Base reagierte mit den aliphatischen

---

[1]) Ber. 1894, I S. 484; s. auch S. 47 dieser Arbeit.

[2]) Ann. Chem. 131 S. 118 und Suppl. 3 S. 343; Ann. Chem. 159 S. 158 und Suppl. 3 S. 370.

[3]) Ber. 25 S. 2020 und 27 S. 1281.

[4]) A. Aibner, Ann. Chem. 302 S. 335; Tollens, Ber. 18 S. 3300.

Aldehyden überhaupt nicht, mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Oenanthol, Chloralhydrat angestellte Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Mit aromatischen Aldehyden dagegen verbindet sich die Bandrowskische Base sehr leicht. In dem Sinne, daß ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Amin sich unter Austritt von einem Molekül Wasser kondensieren, verlief die Reaktion zwischen der Bandrowskischen Base und folgenden Aldehyden: Zimtaldehyd, Anisaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Vanillin und Piperonal, indem 4 Molekül dieser Aldehyde sich mit den in der Bandrowskischen Base enthaltenen 4 Amidogruppen unter Austritt von 4 Molekülen Wasser kondensierten. So resultierten folgende Verbindungen, das Tetra-cinnamylidenamido-diphenylparaazophenylen, das Tetra-anisylidenamido-diphenylparaazophenylen, das Tetra-p-chlorbenzylidenamido-diphenyl-paraazophenylen, das Tetravanillidenamido-diphenylparaazophenylen und das Tetra-piperonylidenamido-diphenylparaazophenylen.

Bei einigen anderen Aldehyden indessen erfolgte keine vollständige Kondensation. Bei Einwirkung von Benzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd auf die Bandrowskische Base wurden Stoffe gewonnen, deren Entstehung wir uns derart denken können, daß 2 Moleküle des betreffenden Aldehyds sich mit 2 Amidogruppen der Bandrowskischen Base unter Austritt von 2 Molekülen Wasser kondensieren, während zwei andere Aldehydmoleküle sich an die beiden übrigbleibenden Amidogruppen nur anlagern. Die gewonnenen Verbindungen waren danach als Dibenzylidenamido-dibenzaldehydamido-diphenylparaazophenylen und als Di-p-Oxybenzylidenamido-di-p-Oxybenzaldehydamido-diphenylparaazophenylen zu bezeichnen. Diese Annahme findet darin eine Stütze,

daß Hantzsch[1]) bereits derartige Additionsprodukte von Aldehyd und Amin erhalten hatte. Ein weiterer Beweis dieser Konstitution konnte — wenigstens für das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd — dadurch erbracht werden, daß es gelang, aus diesem Stoffe durch Erhitzen noch zwei Moleküle Wasser abzuspalten, so daß das neugewonnene Produkt als Tetra-benzylidenamido-diphenyl-paraazophenylen zu charakterisieren war.

Bei der Kondensation der Bandrowskischen Base mit Anisaldehyd wurde außer der schon erwähnten Tetraanisylidenverbindung noch eine andere erhalten, die durch Kondensation von nur 2 Molekülen Aldehyd mit 1 Molekül Bandrowskischer Base unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden war, und die entsprechende Reaktion fand auch bei der Kondensation der Bandrowskischen Base mit p-Nitrobenzaldehyd ausschließlich statt, so daß die erste Kondensation zu dem Di-anisylidenamido-di-amido-diphenylparaazophenylen und die zweite zu demDi-p-Nitrobenzylidenamido-di-amido-diphenyl-paraazophenylen führten. Die gleiche Beobachtung hatten bei Diaminen (u. a. auch bei p-Phenylendiamin) schon Claisen[2]) und Lassar-Cohn[3]) gemacht, nach ihren Versuchen kann der Prozeß der Kondensation von Diaminen mit Aldehyden auch so verlaufen, daß 1 Molekül Diamin mit nur einem Molekül Aldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser in Umsetzung tritt. Da nun in der Bandrowskischen Base zwei p-Phenylendiaminreste, die noch je zwei Amidogruppen besitzen, enthalten sind, so ist diese Erscheinung sehr gut durch das von den oben genannten Autoren festgestellte Verhalten zu erklären.

In wieder anderer Weise reagierten mit der Bandrowski-

---

[1]) Ber. 34, I S. 823.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 237 S. 216l.
[3]) Ber. 22 S. 2724.

schen Base folgende Aldehyde: Salizylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und m-Chlorbenzaldehyd. Beim Zusammenbringen dieser Aldehyde mit der Bandrowskischen Base entstanden Stoffe, deren Analysenresultate darauf hinwiesen, daß hier 4 Moleküle Aldehyd sich mit 1 Molekül Bandrowskischer Base unter Austritt von drei Molekülen Wasser vereinigten. Wir hatten bereits gesehen, daß bei mehreren Kondensationen Stoffe entstanden waren, bei denen zwei Moleküle Aldehyd sich an zwei Amidogruppen der Bandrowskischen Base angelagert hatten, während zwei andere Aldehydmoleküle sich mit den zwei übrigen Amidogruppen der Base kondensierten. In den vorliegenden Fällen scheint es sich um Zwischenprodukte zwischen dieser Verbindungsform und den normalen Kondensationsprodukten, die aus 4 Molekülen Aldehyd und 1 Molekül Bandrowskischer Base unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entstehen, zu handeln. Man kann sich diese Stoffe demnach auf folgende Weise entstanden denken:

$$C_6H_4=N_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}COH\cdot R\\COH\cdot R\end{matrix} \\ C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}COH\cdot R\\COH\cdot R\end{matrix}\end{cases} =$$

$$C_6H_4=N_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}N\ :CH\cdot R\\NH\cdot CHOH\cdot R\end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CHOH\cdot R\\N\ :CH\cdot R\end{cases}\end{cases} + 2\,H_2O.$$

$$C_6H_4=N_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}N\ :CH\cdot R\\NH\cdot CHOH\cdot R\end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CHOH\cdot R\\N\ :CH\cdot R\end{cases}\end{cases} - H_2O =$$

$$C_6H_4=N_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}N\ :CH\cdot R\\NH\cdot CH\cdot R\end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CH\cdot R\\N\ :CH\cdot R\end{cases}\end{cases} >O$$

Zur Charakterisierung dieser Entstehungsweise lassen sich die hier gewonnenen Kondensationsprodukte bezeichnen als:

Di-o-oxybenzylidenamido-anhydro-di-o-oxybenzaldehydamido-diphenylparaazophenylen,

Di-m-nitrobenzylidenamido-anhydro-di-m-nitrobenzaldehydamido-diphenylparaazophenylen und

Di-m-Chlorbenzylidenamido-anhydro-di-m-chlorbenzaldehydamido-di-phenylparaazophenylen.

Wie zu erwarten war, wirkte salpetrige Säure auf die Bandrowskische Base ein. Diese Einwirkung machte sich bei einem quantitativen Diazotierungsversuch durch Verbrauch von Nitrit bemerkbar; aber alle Kuppelungsversuche der mit Nitrit behandelten Bandrowskischen Base sowohl mit Aminen als auch mit Phenolen schlugen fehl, und auch beim Verkochen ließen sich keine analysierbaren Produkte fassen.

Die vorstehenden Ausführungen über die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß wir es in der Bandrowskischen Base sowohl in bezug auf die Entstehung als auch in bezug auf die Konstitution mit einem sehr interessanten Stoff zu tun haben. Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der Base den Aldehyden gegenüber, und es ergibt sich daraus, daß die in dem Stoff vorhandenen vier Amidogruppen nicht gleichwertig sind, obwohl sie anderen Reaktionen gegenüber sich sonst normal verhalten.

Experimenteller Teil.

I. Versuche über die Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in folgender Weise. Einige Gramme p-Phenylendiamin wurden durch Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung, um eine Oxydation durch die Luft zu vermeiden, möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtriert. Nachdem diese Lösung sich auf die Versuchstemperatur abgekühlt hatte, wurde die nötige Menge 3 %igen Wasserstoffsuperoxyds, dessen genauer Gehalt an H_2O_2 2,89 % betrug, hinzugegeben; es ist dabei zu bemerken, daß theoretisch für die Oxydation eines Grammes p-Phenylendiamin 10,5 ccm genau 3 %igen Wasserstoffsuperoxyds erforderlich sind. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde stets vor dem Eingießen in die p-Phenylendiaminlösung jeweils mit 10 ccm 10%iger Sodalösung versetzt, um die im käuflichen Wasserstoffsuperoxyd — wenn auch in geringer Menge — vorhandene Säure zu neutralisieren. Orientierende Versuche haben übrigens gezeigt, daß erstens das bei den vorliegenden Versuchen verwendete Wasserstoffsuperoxyd nur eine sehr geringe Azidität besaß, und daß zweitens diese Azidität auf die Oxydationsfähigkeit des p-Phenylendiamins nur einen unwesentlichen Einfluß ausmachte. Trotzdem wurden, um absolut keine p-Phenylendiaminmengen durch die Säure irgendwie zu binden, bei jedem Versuche zu der angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung 10 ccm 10 %iger Sodalösung gegeben. Der dabei restierende Überschuß von Soda beeinflußte wiederum, wie Versuche bewiesen, die Oxydation

nur in sehr geringem Grade, und da es sich immer um dieselbe Menge Sodalösung handelte, so konnte dieser Faktor vernachlässigt werden.

Nachdem das Wasserstoffsuperoxyd zur p-Phenylendiaminlösung hinzugefügt worden war, wurde der dann verschlossene Kolben eine bestimmte Zeit sich selbst überlassen. Die nach diesem Zeitraum abgeschiedenen Kristalle von Oxydationsprodukt filtrierte ich auf einem gewogenen Filter an der Saugpumpe ab, wusch zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol, aber mit wenig, weil die Bandrowskische Base darin etwas löslich ist, und schließlich mit Äther aus. Hierauf wurde Filter samt Niederschlag bei 55° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Auswaschen mit Alkohol und Äther war aus dem Grunde erforderlich, weil die Kristalle wegen der Feststellung eines etwaigen von Bandrowski gefundenen Kristallwassergehaltes noch weiter untersucht werden sollten, und deshalb sich das Trocknen bei einer höheren Temperatur verbot.

1. Einfluß verschiedener Konzentration des p-Phenylendiamins.

Zur Reaktion wurden p-Phenylendiaminlösungen von verschiedenem Prozentgehalt genommen, mit der theoretischen Menge und einem Überschuß von 10 % Wasserstoffsuperoxyd versetzt und bei 18—20° 24 Stunden stehen gelassen. Die so gewonnenen Ausbeuten an Bandrowskischer Base zeigt die Tabelle I in Prozenten der berechneten theoretischen Ausbeuten. Hierzu und für alle späteren Angaben über die Ausbeute an Bandrowskischer Base sei bemerkt, daß bei Annahme folgender stöchiometrischen Umsetzung: $3\,C_6H_4(NH_2)_2 + 3\,H_2O_2 = C_{18}H_{18}N_6 + 6\,H_2O$, die Ausbeute an Bandrowskischer Base[1]) als 100 % zu betrachten wäre. Der in der Tabelle angegebene Prozent-

[1]) Bezogen auf das p-Phenylendiamin.

gehalt der Lösungen an p-Phenylendiamin bezieht sich auf die Gesamtendmenge an Flüssigkeit, die nach Zufügen des mit Sodalösung versetzten Wasserstoffsuperoxyds zur p-Phenylendiaminlösung erhalten wurde.

Tabelle I.

Prozentgehalt der Lösung an p-Phenylendiamin	0,9	1,25	1,75	2,5	3,0	4,0
Ausbeute an Bandrowskischer Base ausgedrückt in % der theoretischen Ausbeute.	5,9	7,1	8,5	10,3	12,6	16,3

Mit Lösungen zu arbeiten, deren Prozentgehalt an p-Phenylendiamin höher als 4 % ist, begegnete insofern Schwierigkeiten, als die Löslichkeit des p-Phenylendiamins in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 4,5 % beträgt, während sie mit der Erhöhung der Temperatur schnell ansteigt. Um aber doch einen Einblick zu erhalten, inwieweit höhere Konzentrationen an p-Phenylendiamin die Oxydation beeinflussen, suspendierte ich einmal gepulvertes p-Phenylendiamin in einer reinen, nur mit Soda versetzten 3 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung, bei einem anderen Versuche wurde p-Phenylendiamin, welches durch Erwärmen in sehr wenig Wasser gelöst war, sofort zur Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben. Die Menge des angewandten Wasserstoffsuperoxyds im Verhältnis zum p-Phenylendiamin entsprach hierbei den oben genannten Bedingungen. Nach eintägigem Stehen wurde das ausgeschiedene Produkt zunächst mit heißem Wasser, um etwa ausgeschiedenes p-Phenylendiamin in Lösung zu bringen, auf dem Filter gewaschen, während die sonstige Behandlung die schon beschriebene war. Beim ersten Versuch, bei dem 8,3 % p-Phenylendiamin zum Teil suspendiert angewandt wurde, belief sich die Ausbeute an Bandrowskischer Base auf 27,1 %, beim zweiten Versuche, wo die Konzentration an p-Phenylendiamin 6,7 % erreichte, 30,3 %. — Aus all den

Versuchen geht hervor, daß, je konzentrierter die angewandte p-Phenylendiaminlösung ist, desto besser ist das Ausbeuteverhältnis zur Theorie, allerdings erhöht sich die Ausbeute nicht in dem gleichen Maße, als die Konzentration der Lösung steigt.

2. Einfluß der Menge der zugesetzten 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung.

Während dieser Versuche wurden stets 5 g p-Phenylendiamin auf 265 ccm Gesamtflüssigkeit angewandt, so daß die Konzentration der Lösungen an p-Phenylendiamin 1,88% betrug. Die Menge des zugesetzten 3%igen Wasserstoffsuperoxyds wurde sowohl unterhalb der theoretisch erforderlichen Menge als auch hauptsächlich oberhalb derselben variiert. Die Temperatur während der Einwirkung betrug bei allen Versuchen 18—20°, die Dauer der Einwirkung 24 Stunden.

Tabelle II.

Angewandte Menge 3%igen Wasserstoffsuperoxyds in ccm	35	55	75	95	200
Angewandtes Wasserstoffsuperoxyd in Molekülen bez. auf das angewandte p-Phenylendiamin	0,636	1,000	1,364	1,722	3,636
Ausbeute an Bandrowskischer Base, ausgedrückt in % der theoretischen Ausbeute[1])	4,7	7,2	9,0	11,5	27,7
Vergleichswerte für die Ausbeuten, die absolut proportional zu den angewandten Mengen Wasserstoffsuperoxyd stehen	4,5	7,2	9,8	12,4	26,0

Bei Versuchen, in denen noch größere Überschüsse an Wasserstoffsuperoxyd angewandt wurden, wozu, um die Konzentration des p-Phenylendiamins nicht zu verringern,

[1]) s. S. 19.

höherprozentiges Wasserstoffsuperoxyd Verwendung fand, zeigte es sich, daß die Oxydation schließlich so heftig wird, daß sichtlich auch die sich bildende Bandrowskische Base weiter oxydiert wird. So wurden, als die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds 5 Mole in bezug auf das angewandte p-Phenylendiamin betrug, unter sonst gleichen Verhältnissen, wie oben beschrieben, schwarze, nicht kristallinische Massen erhalten, die sich schon bei 86° zersetzten; hier war also keine reine Bandrowskische Base mehr entstanden. Als ich nun versuchte, in bedeutend schwächer konzentrierten Lösungen große Überschüsse von Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden, kam ich zu ähnlichen Resultaten; sehr große Überschüsse von Wasserstoffsuperoxyd (20—30 Mole Wasserstoffsuperoxyd auf ein Mol p-Phenylendiamin) verringern dann auch die Ausbeuten an Bandrowskischer Base.

3a. Einfluß der Einwirkungsdauer des Wasserstoffsuperoxyds bei variierender Konzentration des p-Phenylendiamins.

Um den Einfluß der Einwirkungsdauer des Wasserstoffsuperoxyds bei variierender Konzentration der Diaminlösung studieren zu können, wurden die Lösungen von 1, nachdem die Bandrowskische Base abfiltriert worden war, unter gleichbleibenden Bedingungen weiter sich selbst überlassen und nach verschiedenen Zeiten die wiederum neu ausgeschiedenen Mengen Bandrowskischer Base abfiltriert und bestimmt. In der Tabelle III geben die Prozentzahlen die nach dem angegebenen Zeitraum erhaltene Gesamtmenge von Oxydationsprodukt ausgedrückt in Prozenten der theoretischen Ausbeute[1]) an.

---

[1]) s. S. 19.

Tabelle III.

Prozentgehalt der Lösung an p-Phenylendiamin	Es wurde erhalten Bandrowskische Base in % bez. auf die theoretische Ausbeute[1]):			
	nach 24 Stunden	nach 4 Tagen	nach 7 Tagen	nach 90 Tagen
0,9	5,9	20,4	29,9	
1,25	7,1	19,0	30,0	62,8
1,75	8,5	19,7	31,4	
2,5	10,3	23,9	32,8	61,8
3,0	12,6	24,1	33,7	63,6
4,0	16,3	25,0	36,9	

3b. Einfluß der Einwirkungsdauer auf den Oxydationsvorgang bei verschieden großem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Untersuchung des Einflusses der Einwirkungsdauer von verschieden großen Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxydation des p-Phenylendiamins wurden die Lösungen von 2. weiter sich selbst überlassen, und die nach verschiedenen Zeiträumen abgeschiedene Base bestimmt. Für die in der Tabelle IV angegebenen Zahlen gilt das gleiche, was unter 3a gesagt wurde.

Tabelle IV.

Angewandtes H_2O_2 in Molekülen	Es wurden erhalten Bandrowskische Base in % bez. auf die theoretische Ausbeute[1]):		
	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 30 Tagen
0,636	4,7	9,9	17,0
1,000	7,2	14,3	27,6
1,364	9,0	19,7	32,3
1,722	11,5	20,5	38,5
3,636	27,7	43,5	61,0

[1]) s. S. 19.

4. Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsvorgang.

In der Versuchsreihe, die zum Zwecke der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Oxydation angestellt wurde, betrug bei jedem Versuche die Menge des angewandten p-Phenylendiamins 5 g, die auf 265 ccm Gesamtflüssigkeit kam, so daß die Konzentration der Lösungen an Diamin 1,88 % betrug. Die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds war stets zu 55 ccm (+ 10 ccm 10 %iger Sodalösung) bemessen. Die Dauer der Einwirkung belief sich bei den verschiedenen Temperaturen immer auf 7 Stunden.

Tabelle V.

Temperatur der Lösungen während des Versuchs	5°	20°	33°	55°	87°	98°
Ausbeute an Bandrowskischer Base ausgedrückt in % der theoretischen Ausbeute[1])	2,9	5,3	7,1	16,0	40,8	17,7

Die bei den Temperaturen 86° und 98° gewonnene Bandrowskische Base erwies sich als sehr unrein, wie Schmelzpunktsbestimmungen zeigten.

Die Ergebnisse dieser Versuche über den Oxydationsvorgang lassen sich in folgendem zusammenfassen:

1. Mit wachsender Konzentration des p-Phenylendiamins steigt auch die Ausbeute an Bandrowskischer Base, jedoch nicht proportional der Konzentration, sondern in viel geringerem Grade.

2. Die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds beeinflußt die Ausbeute an Oxydationsprodukt in der Weise, daß, falls die zugesetzten Mengen Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr als das vierfache der molekularen Menge be-

[1]) s. S. 19.

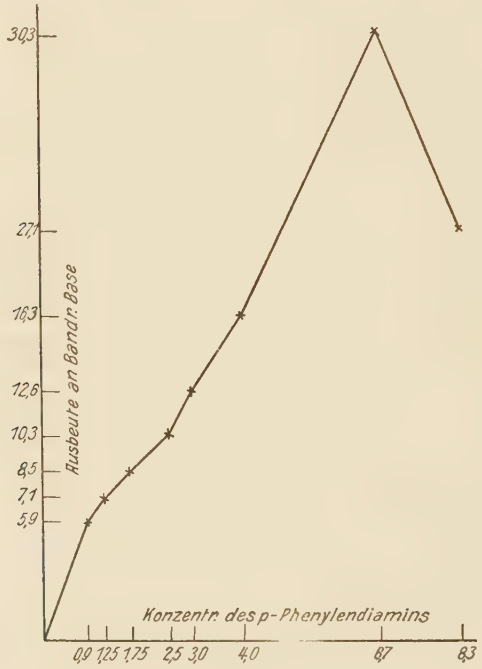
tragen, die Ausbeuten an Oxydationsprodukt im Verhältnis zum angewandten Wasserstoffsuperoxyd stehen. Beträgt die angewandte Menge Wasserstoffsuperoxyd das fünffache der molekularen Menge oder noch mehr, so ist die Oxydation in Lösungen, in denen die Konzentration des p-Phenylendiamins etwa 2% beträgt, so heftig, daß keine reine Bandrowskische Base erhalten wird, sondern ein Gemisch derselben mit schmierigen Produkten; beträgt die Konzentration des p-Phenylendiamins aber nur 0,5%, so wird die Ausbeute an Oxydationsprodukt nicht mehr vergrößert, es zeigt sich im Gegenteil eine Abnahme derselben.

3. Aus den Versuchen über den Einfluß der Zeit auf die Oxydation geht vor allen Dingen hervor, daß die Reaktion innerhalb eines ziemlich großen Zeitraumes verläuft, und daß sie bei der angewandten Konzentration des p-Phenylendiamins und des Wasserstoffsuperoxyds Tage und Wochen braucht, ehe sie im wesentlichen beendet ist. Bei den Versuchen trat die erste Ausscheidung von Bandrowskischer Base meist erst nach 3—4 Stunden auf, nahm dann sehr rasch zu, um nach spätestens 2 Tagen mit der Länge der Zeit abzunehmen.

4. Mit der Erhöhuug der Temperatur steigt auch die Ausbeute an Oxydationsprodukt, und zwar ist diese Steigerung zwischen Temperaturen von 5° und 33° ziemlich gering. Erst bei einer Temperatur von 55° beträgt die Ausbeute das dreifache der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen, jedoch ist dieses Produkt schon etwas verunreinigt. Bei noch höherer Temperatur wächst auch noch die Ausbeute an Oxydationsprodukt, jedoch auf Kosten der Reinheit der Base, um aber bei Wasserbadtemperatur — wohl infolge einer zu weitgehenden Oxydation — wieder geringer zu werden.

Um den Verlauf der Oxydation graphisch darstellen zu können, wurden die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem eingetragen, in welchem die Ordinate die Ausbeute

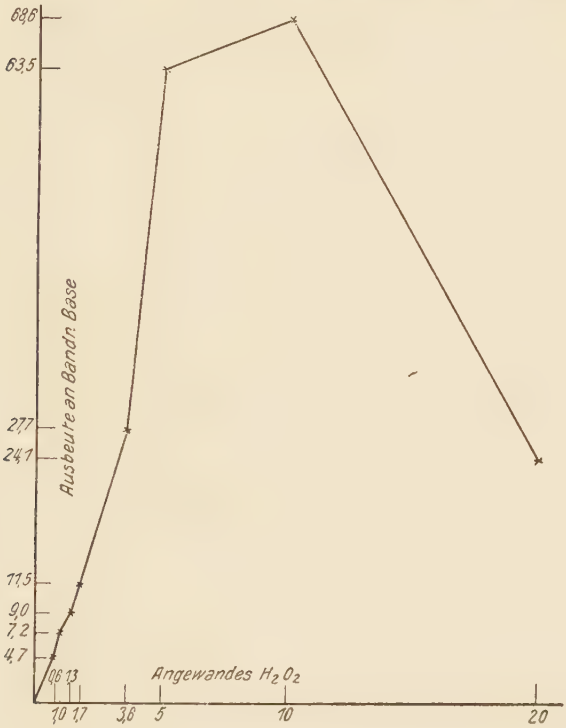
an Bandrowskischer Base und die Abzisse die zugehörigen Werte des jeweilig variierenden Faktors, wie Konzentration des p-Phenylendiamins, des Wasserstoffsuperoxyds, Einwirkungsdauer und Temperatur, darstellt. Die sich so ergebenden Kurven sind nachfolgend angeführt; die Nummern der Kurven entsprechen denjenigen der dazugehörigen



Kurve I.

Tabellen. Zu Kurve II ist zu bemerken, daß, um ein vollständiges Bild über den Einfluß der Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds zu erhalten, hier auch die bei Überschüssen von 5 und 10 Molen H_2O_2 erzielten Ausbeuten an Bandrowskischer Base mit eingezeichnet wurden, obgleich die hierbei gewonnene Base nicht vollständig rein war. In Wirklichkeit dürften die beiden letzten Werte dieser

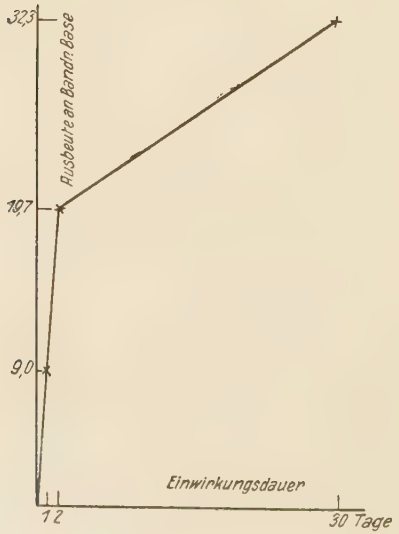
Kurve etwas niedriger liegen, als sie in der Kurve eingezeichnet wurden. Bei den Kurven III und IV über den Einfluß der Einwirkungsdauer wurden in den Tabellen III und IV je ein mittlerer Wert entnommen (bei Tabelle III:



Kurve II.

Konzentration des p-Phenylendiamins 2,5 %, bei Tabelle IV: Menge des angewandten Wasserstoffsuperoxyds 1,364 Moleküle), weil der Verlauf aller dieser Kurven im Prinzip der gleiche ist.

Kurve III.



Kurve IV.

Kurve V.

II. Kontrolle der oxydierten p-Phenylendiaminlösungen auf ihren Gehalt an p-Phenylendiamin.

Um einen Einblick zu gewinnen, inwieweit der Teil des p-Phenylendiamins, der nicht zur Bandrowskischen Base oxydiert wird, unverändert in der restierenden Flüssigkeit bleibt, schien mir von allen bekannten Reaktionen die von Krause[1]) angegebene als die geeignetste. Krause zeigte, daß eine Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit dem Filtrat einer Chlorkalkausschüttelung versetzt,

[1]) Ber. 1879 I S. 48.

einen Niederschlag von Chinondichlordiimid ($C_6H_4(NCl)_2$) gibt, und daß nur dann der reine Stoff erhalten wird, wenn das Fällungsmittel in sehr großem Überschuß Anwendung findet. Allerdings ist bisher niemals diese Reaktion zum quantitativen Nachweis des p-Phenylendiamins benutzt worden. Durch nachfolgend beschriebene Versuche überzeugte ich mich, daß diese Reaktion für den vorliegenden Zweck sich gebrauchen läßt. Zunächst stellte ich mir aus reiner p-Phenylendiaminlösung und Chlorkalk das Chinondichlordiimid her und erhielt auf die von Krause angegebene Weise einen Stoff vom Schmelzpunkt 126° und vom Stickstoffgehalt 16,0—16,3 %, der mit dem theoretischen von 16,0 % übereinstimmt. Darauf prüfte ich Lösungen, deren Gehalt an p-Phenylendiamin genau bekannt war, in folgender Weise auf die Menge des darin enthaltenen p-Phenylendiamins. Die Lösung, die 2 % p-Phenylendiamin — als der bei den Versuchen am meisten angewandten Konzentration — enthielt, wurde in das fünffache Volumen einer folgendermaßen hergestellten Lösung eingegossen. 200 g Chlorkalk wurden bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten lang mit 1 l Wasser geschüttelt und die vom Chlorkalk abfiltrierte klare Flüssigkeit verwendet. Da schon ein Volumen, welches doppelt so groß ist als die zu prüfende p-Phenylendiaminlösung, eine vollständige Ausfällung bewirkte, genügte also die angewandte Menge in vollstem Grade. Nur zur Sicherheit wurde stets dieser große Überschuß des Fällungsmittels angewandt. Das ausgefällte Chinondichlordiimid wurde nach 2 Minuten auf einem gewogenen Filter an der Saugpumpe abfiltriert, zuerst gut mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen; in beiden Lösungsmitteln ist das Chinondichlordiimid in der Kälte fast unlöslich. Nach dem Auswaschen wurden die Niederschläge mit dem Filter bei 50° getrocknet; eine höhere Temperatur empfieht sich nicht, weil dann das Diimid sich infolge einer Zersetzung bräunt. Es ergaben

sich bei mehreren Versuchen unter gleichen Verhältnissen Ausbeuten von 92,7 %, 92,9 %, 94,5 %, 94,8 % in bezug auf die theoretisch zu erwartende Menge. Wenn auch die Ausbeute nicht 100 % betrug, so genügte ihre Genauigkeit

Tabelle VI.

Prozentgehalt der ursprünglichen Lösung an p-Phenylendiamin	Einwirkungsdauer	Von dem angewandten p-Phenylendiamin in % ausgedrückt		
		wurden zur Bandrowskischen Base oxydiert	blieben unverändert	gingen in andere nicht faßbare Verbindungen über
0,9	1 Tag	5,9	66,9	27,2
	4 Tage	20,4	57,3	22,3
	7 Tage	29,9	49,1	21,0
1,25	1 Tag	7,1	66,5	26,4
	4 Tage	19,0	59,2	21,8
	7 Tage	30,0	50,3	19,7
	90 Tage	62,8	21,2	16,0
1,75	1 Tag	8,5	65,7	25,8
	4 Tage	19,7	57,1	23,2
	7 Tage	31,4	49,9	18,7
2,5	1 Tag	10,3	64,7	25,0
	4 Tage	23,9	55,2	20,9
	7 Tage	32,8	51,7	15,5
	90 Tage	61,8	24,0	14,2
3,0	1 Tag	12,6	62,7	24,7
	4 Tage	24,1	55,0	20,9
	7 Tage	33,7	49,6	16,7
	90 Tage	63,6	18,3	18,1
4,0	1 Tag	16,3	61,0	22,7
	4 Tage	25,0	55,0	20,0
	7 Tage	36,9	43,9	19,2

für den vorliegenden Zweck, da ich mit Hilfe dieser Methode in schneller Weise ein immerhin bis auf 6 % genaues Resultat erhielt.

Die Prüfung der oxydierten Lösungen von p-Phenylendiamin geschah nun in der Weise, daß, nachdem die

zuletzt ausgeschiedene Bandrowskische Base abfiltriert worden war, dem Filtrat sofort mit einer Pipette jedesmal 20 ccm entnommen wurden, die ich genau, wie oben beschrieben, behandelte. Aus den erhaltenen Resultaten wurde berechnet, wieviel p-Phenylendiamin sich in Chinondichlordiimid umgewandelt hatte, und diese Zahlen in Vergleich gesetzt mit den ebenfalls auf Diamin umgerechneten Werten der Ausbeuten an Bandrowskischer Base. Diese Werte sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Die bei verschiedener Konzentration des p-Phenylendiamins erhaltenen Werte (Lösungen von 1) zeigt Tabelle VI.

Bei variierendem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd [1]) ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle VII.

Angewandte Menge H_2O_2 in Molen	Einwirkungsdauer	Von dem angewandten p-Phenylendiamin in Prozenten ausgedrückt: wurden zur Bandrowskischen Base oxydiert	blieben unverändert	gingen in andere nicht faßbare Verbindungen über
0,636	1 Tag	4,7	69,1	26,2
	2 Tage	9,9	60,8	29,3
	30 Tage	17,0	52,4	30,6
1,000	1 Tag	7,2	67,1	25,7
	2 Tage	14,3	65,4	20,3
	30 Tage	27,6	53,6	18,8
1,364	1 Tag	9,0	66,2	24,8
	2 Tage	19,7	56,2	24,1
	30 Tage	32,3	54,6	13,1
1,722	1 Tag	11,5	63,0	25,5
	2 Tage	20,5	56,0	23,5
	30 Tage	38,5	52,1	9,4
3,636	1 Tag	27,7	52,8	19,5
	2 Tage	43,5	34,8	21,7
	30 Tage	61,0	21,5	17,5

[1]) Lösungen von 2. s. S. 21.

Tabelle VIII gibt die für verschiedene Temperaturen[1]) erhaltenen Werte an.

Tabelle VIII.

Temperatur während des Versuchs	Von dem angewandten p-Phenylendiamin in Prozenten ausgedrückt: wurden zur Bandrowskischen Base oxydiert	blieben unverändert	gingen in andere nicht faßbare Verbindungen über
5°	2,9	84,6	12,5
20°	5,3	88,5	6,2
33°	7,1	83,6	9,3
55°	16,0	74,7	9,3
87°	40,8	51,9	7,3
98°	17,7	67,5	14,8

Das wesentlichste Ergebnis der letzten Versuche besteht also darin, daß nach 30tägiger Einwirkung immer noch etwa 50 % des angewandten p-Phenylendiamins als solches vorhanden ist, und selbst nach dreimonatiger Einwirkung noch wesentliche Mengen nachzuweisen sind. Ferner ergibt sich, daß sichtlich ein Teil des p-Phenylendiamins bei der Oxydation in anderer Weise verändert wird.

III. Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Kaliumferricyanid.

Wenn auch das Kaliumferricyanid zur Oxydation des p-Phenylendiamins bei der praktischen Verwertung desselben nicht in Betracht kommt, so lag mir doch daran, die Wirkung dieses von Bandrowski[2]) angewandten Oxydationsmittel nachzuprüfen, denn es gestattet nach den Angaben dieses Autors eine sehr schnelle und quantitative

[1]) Lösungen von 4. s. S. 24.

[2]) Ber. 1894 I S. 481.

Herstellung des Oxydationsproduktes. Bandrowski verfuhr bei der Anwendung des Kaliumferricyanids zum Oxydieren des p-Phenylendiamins folgendermaßen. Er gab molekulare Mengen der beiden Substanzen zusammen, und zwar gab er eine Kaliumferricyanidlösung, die 36,5 g des Salzes im Liter enthielt, in mehreren Portionen zu einer ammoniakalischen Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat. Dieses Verfahren, die Oxydationsflüssigkeit allmählich auf die Diaminlösung wirken zu lassen, ist in diesem Falle notwendig; bringt man nämlich sofort die gesamte Menge Kaliumferricyanidlösung mit der Diaminlösung zusammen, so tritt eine so heftige Oxydation ein, daß eine starke Verunreinigung des abgeschiedenen Produktes die Folge ist. Die nach Zugabe jeder Portion Kaliumferricyanidlösung erhaltenen Ausbeuten an Oxydationsprodukt entsprachen bei Bandrowskis Versuchen den theoretisch zu erwartenden, und ihre Analyse zeigte, daß sie einheitlich waren.

Ich versuchte nun festzustellen, ob auch die Verhältnisse die gleichen bleiben, wenn man statt des p-Phenylendiaminchlorhydrates, welches Bandrowski zu seinen Versuchen benutzt hatte, die freie Base anwendet. Ich löste 3,2 g p-Phenylendiamin in 175 ccm Wasser und gab 20 ccm 10 %iges Ammoniak hinzu. Ferner wurden die theoretisch zur Oxydation des angewandten p-Phenylendiamin erforderlichen 18,28 g Kaliumferricyanid in 500 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung in 4 Portionen von je 125 ccm nach verschiedenen Zeitabständen zur p-Phenylendiaminlösung hinzugefügt. Die nach jeder Zugabe entstandene Bandrowskische Base wurde gesondert auf gewogenem Filter abfiltriert und bestimmt. So wurden erhalten:

bei Zugabe von 125 ccm $K_3Fe(CN)_6$ nach 2stündigem Stehen insgesamt 0,733 g Base oder 22,91 %;

bei Zugabe von 250 ccm $K_3Fe(CN)_6$ nach 3stündigem Stehen insgesamt 1,476 g Base oder 46,10 %;

bei Zugabe von 375 ccm $K_3Fe(CN)_6$ nach $3^1/_2$ stündigem Stehen insgesamt 2,363 g Base oder 73,82 %;

bei Zugabe von 500 ccm $K_3Fe(CN)_6$ nach $7^1/_2$ stündigem Stehen ingesamt 3,161 g Base oder 98,45 %, nach 3tägigem Stehen insgesamt 3,179 g Base oder 98,51 %.

Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die theoretisch zu erwartende Menge.

Nach dem Vorhergehenden sind die Ausbeuten also fast quantitativ, und die Oxydation geschieht im Vergleich zu derjenigen mittels Wasserstoffsuperoxyd in verhältnismäßig kurzer Zeit.

Einige andere in gleicher Weise mit größeren Mengen ausgeführte Versuche, die nur zur Darstellung größerer Mengen Bandrowskischer Base dienen sollten, mögen noch angeführt werden. Die Zugabe der einzelnen Portionen Kaliumferricyanidlösung erfolgte hier von Stunde zu Stunde, und deshalb sind die Ausbeuten an Oxydationsprodukt etwas geringer als bei dem ersten Versuch. Es wurden folgende Mengen Bandrowskischer Base, die in Prozenten auf die theoretisch zu erwartende Ausbeute bezogen ist, erhalten:

	1. Vers.	2. Vers.	3. Vers.	4. Vers.
nach der 1. Portion $K_3Fe(CN)_6$	22,5	22,5	21,5	23,0
nach der 2. Portion $K_3Fe(CN)_6$	47,5	47,5	45,5	43,0
nach der 3. Portion $K_3Fe(CN)_6$	68,8	69,0	71,5	65,0
nach der 4. Portion $K_3Fe(CN)_6$	80,1	80,7	86,0	79,0.

Die nach Hinzufügen der beiden letzten Portionen Kaliumferricyanidlösung gewonnene Bandrowskische Base hatte stets eine dunkelbraune Farbe, während die beiden ersten Ausbeuten ziemlich hellbraun waren.

IV. Darstellung und Eigenschaften in der Bandrowskischen Base.

a) Darstellung.

Die eben geschilderte Darstellungsweise der Bandrowskischen Base durch Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Kaliumferricyanid erwies sich infolge der Schnelligkeit der Ausführung und von nahezu quantitativen Ausbeuten an Base der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd als bedeutend überlegen und wurde deshalb zur Herstellung der für die späteren Versuche erforderlichen größeren Mengen Bandrowskischer Base ausschließlich angewandt.

b) Eigenschaften der Bandrowskischen Base.

Äußeres Aussehen.

Das bei den verschiedenen Versuchen erhaltene Oxydationsprodukt zeigte verschiedenes Aussehen: so schied es sich bald in sehr feinen, bronzeglänzenden Kristallblättchen, bald in feinen, dunkelbraunen, bald bildete es größere, dunkelrote Kristalle von prismatischer Gestalt.

Löslichkeit.

Was diese anbelangt, so war von Bandrowski[1]) und Erdmann[2]) festgestellt worden, daß die Bandrowskische Base in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, in Wasser, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist sie so gut wie unlöslich, merkbar ist ihre Löslichkeit jedoch in Alkohol und Aceton, ohne daß es aber gelänge, sie aus diesen Lösungsmitteln zu kristallisieren. In größeren Mengen löst sie sich in der Wärme in Nitrobenzol und Anilin,[3]) und aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert sie in

[1]) Ber. 1894 S. 480.
[2]) Ber. 1904 III S. 2907.
[3]) Ber. 1904 II S. 1506.

schönen Kristallen nach längerem Stehen aus. Wie ich feststellen konnte, ist das Pyridin ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die Bandrowskische Base, welches schon in der Kälte verhältnismäßig beträchtliche Mengen (20 ccm Pyridin vermögen etwa 2 g Bandrowskische Base in der Kälte zu lösen, in der Wärme beträchtlich mehr) dieses Stoffes zu lösen vermag. Es ist aber nicht möglich, die Base im Pyridin zur Kristallisation zu bringen, vielmehr scheiden sich beim Stehen von Lösungen der Bandrowskischen Base in Pyridin nur sehr geringe Mengen amorpher Massen ab. Man kann indessen das Pyridin sehr gut zur Reinigung der Bandrowskischen Base verwenden. Versetzt man nämlich eine Pyridinlösung von Bandrowskischer Base mit viel Wasser, so scheidet sich nach etwa halbtägigem Stehen die Base in Form von sehr feinen Kristallblättchen ab, und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther erhält man dann dieselbe in sehr reiner Gestalt. Diese Methode verdient den Vorzug vor dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Anilin, da die Entfernung dieser Lösungsmittel von der auskristallisierten Substanz große Mühe macht.

Schmelzpunkt.

Die Angaben, die die verschiedenen Autoren darüber machen, weichen stark voneinander ab. Bandrowski[1]) gibt einen Schmelzpunkt von 230 bis 231° an, während Erdmann[2]) einen solchen von 242 bis 243° findet. Willstätter[3]) kristallisierte die Base aus Nitrobenzol oder Anilin um und fand den Schmelzpunkt zu 238 bis 238,5°. Ich stellte folgendes fest: Der Schmelzpunkt der durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd gewonnenen Bandrowskischen Base wurde in dem Maße niedriger, als

[1]) Ber. 1894 I S. 480.
[2]) Ber. 1904 III S. 2907.
[3]) Ber. 1904 II S. 1507.

die Zeitdauer, nach der die betreffende Base erhalten wurde, sich vergrößerte; so fand ich den Schmelzpunkt eines Produktes, das nach 24 stündigem Stehen gewonnen wurde bei verschiedenen Versuchen, zu 233—238°, während er bei Base, die nach 7 tägigem Stehen erhalten wurde, 224—229° betrug; diese Erniedrigung wird wahrscheinlich durch Verunreinigungen bewirkt. Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Tatsache, daß der Schmelzpunkt von durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Anilin gereinigter Base stets zu 239—240° gefunden wurde, was mit Willstätters Angabe gut übereinstimmt. Die durch Oxydation mittels Kaliumferricyanid dargestellte Bandrowskische Base zeigte in den ersten Ausbeuten den richtigen Schmelzpunkt von 239 bis 240°. Analyse der Bandrowskischen Base: Ich habe, um die Reinheit der bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Bandrowskischen Base zu kontrollieren, zunächst eine große Anzahl von Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt. Nach dieser Methode erhielt Erdmann[1]) den der Formel $C_{18}H_{18}N_6$ entsprechenden Wert von 26,4 %, während ich stets zu niedrigeren Resultaten kam. Sowohl für die durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd als auch für die mittels Kaliumferricyanid hergestellte Bandrowskische Base erhielt ich nach der Kjeldahlschen Methode einen Stickstoffgehalt, der zwischen 23,1—23,5 % schwankte. Ich habe etwa 30 Analysen ausgeführt, von denen einige angeführt seien.

Analysen.

I. 0,1325 g Substanz gaben 0,0372 g NH_3.
II. 0,1909 g Substanz gaben 0,0538 g NH_3.
III. 0,1457 g Substanz gaben 0,0416 g NH_3.
IV. 0,1246 g Substanz gaben 0,0357 g NH_3.

[1]) Ber. 1904 III S. 2907.

Gefunden:				Berechnet für $C_{18}H_{18}N_6$:
I.	II.	III.	IV.	
N = 23,1 %	23,2 %	23,5 %	23,6 %	N = 26,41 %.

Nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmungen erwiesen aber für die gleichen Substanzen einen bedeutend höheren Stickstoffgehalt, nämlich 26,2—26,6 %. Das sind Werte, die dem theoretischen, von 26,41 %, entsprechen.

Analysen.

I. 0,1352 g Substanz gaben bei 17° und 725 mm 31,5 ccm N.
II. 0,1048 g Substanz gaben bei 17° und 727,5 mm 24,7 ccm N.
III. 0,1237 g Substanz gaben bei 16,5° und 731 mm 29,0 ccm N.

Gefunden:			Berechnet für $C_{18}H_{18}C_6$:
I.	II.	III.	
N = 26,2 %	26,5 %	26,6 %	N = 26,41 %.

Nach meinen Beobachtungen ist also die Kjeldahlsche Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Bandrowskischen Base nicht anwendbar.[1])

C-H-Bestimmungen lieferten die richtigen Werte für die Bandrowskische Base, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0,1148 g Substanz gaben 0,2845 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.
II. 0,1233 g Substanz gaben 0,3057 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{18}N_6$:
I.	II.	
C = 67,58 %	67,65 %	C = 67,92 %
H = 5,90 %	5,85 %	H = 5,66 %.

Kristallwassergehalt.

Bandrowski[2]) gibt für das von ihm dargestellte Oxydationsprodukt einen Kristallwassergehalt von 5,36 % an, so daß mit einem Molekül Bandrowskischer Base ein Molekül Wasser verbunden wäre. Erdmann[3]) konnte

[1]) s. Theoretischer Teil S. 6.
[2]) Ber. 1894 I S. 481.
[3]) Ber. 1904 III S. 2907.

für das durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd hergestellte Produkt keinen Kristallwassergehalt finden. Um in diesem Punkte Klarheit zu schaffen, erhitzte ich Proben von fein zerriebener Base, die einerseits mit Kaliumferricyanid und andererseits mittels Wasserstoffsuperoxyd gewonnen worden war, 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 120—125°, nachdem die angewandte Substanz vorher mehrere Stunden im evakuierten Exsikkator gestanden hatte. Nach dem Erhitzen betrug die Gewichtsabnahme 0,6 % bis höchstens 2,0 %. Wurde aber Bandrowskische Base angewandt, die weniger sorgfältig getrocknet oder die nicht gut von der Zimmerluft abgeschlossen worden war, so konnte nach zweistündigem Erhitzen bei 120—125° eine Gewichtsabnahme von 3,6 bis 6,5 % konstatiert werden; beim Wägen wurde dann eine ziemlich schnelle Gewichtszunahme beobachtet, welche die Annahme berechtigt, daß die trockene Bandrowskische Base hygroskopisch ist. Aus meinen Untersuchungsergebnissen muß also geschlossen werden, daß die Bandrowskische Base kein Kristallwasser enthält.

V. Über die Salzbildung der Bandrowskischen Base.

Mit folgenden Säuren wurden Versuche angestellt: 1. Schwefelsäure. Beim Erhitzen der Bandrowskischen Base mit verdünnter 20 %iger Schwefelsäure entsteht eine Lösung von schöner, rotvioletter Farbe. Um das etwa gebildete schwefelsaure Salz der Base aus dieser Lösung abzuscheiden, wurde die Lösung mit viel Alkohol und Äther versetzt; nach längerem Stehen fiel eine bräunliche, scheinbar amorphe Substanz aus. So erhielt ich aus 1,4 g in verdünnter Schwefelsäure gelöster Bandrowskischer Base 1,8 g dieses Stoffes. Dieser bildet getrocknet ein bräunliches Pulver, welches bei 290° noch nicht schmolz.

Im Wasser ist er in der Kälte gar nicht, in der Wärme unvollkommen löslich, aber selbst beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser reagiert letzteres sauer, ein Zeichen, daß Säure abgespalten wird. In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Substanz zum Teil schon in der Kälte; in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther, Nitrobenzol und Pyridin, ist er vollkommen unlöslich. Deshalb wurde das bei 55° getrocknete Rohprodukt analysiert.

Um nun die Säuremenge, die in der Substanz enthalten ist und die ja nur Schwefelsäure sein kann, zu bestimmen, wurde die Substanz einmal zehn Minuten und ein anderes Mal eine Stunde lang mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt.

Analysen:

I. 0,1047 g Substanz gaben nach 10 Minuten Erwärmen 0,0890 g $BaSO_4$.

II. 0,1212 g Substanz gaben nach 1stündigem Erwärmen 0,1046 g $BaSO_4$.

Gefunden: H_2SO_4		Berechnet für $C_{18}H_{18}N_6$, $2H_2SO_4$:
I. 35,72 %	II. 36,19 %	$H_2SO_4 = 38{,}16$ %.

Durch weiteres Erhitzen der schon zersetzten Substanz mit Wasser konnte keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden. Es scheint hier eine normale Salzbildung stattgefunden zu haben, indem 2 Moleküle Schwefelsäure sich an 1 Molekül Bandrowskische Base anlagern. Die Differenz von ungefähr 2 % bei einem theoretischen Gehalt von 38,16 % Schwefelsäure des Salzes ist auf die leichte Zersetzlichkeit dieses Stoffes zurückzuführen; wie schon angeführt, genügt es z. B., wenn man die Substanz auf feuchtes Lackmuspapier aufstreut, um sofort eine saure

Reaktion zu erhalten. Die Formel des Salzes stellt sich dar als $C_{18}H_{18}N_6$, $2H_2SO_4$.

2. Platinchlorwasserstoffsäure. Zu in Salzsäure gelöster Bandrowskischer Base wurde ein Überschuß von Platinchlorid gegeben, so daß mindestens auf 1 Molekül Bandrowskischer Base 5 Moleküle Platinchlorid kamen, und in die Lösung unter guter Eiskühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der beim Stehen über Nacht bei 5° (im Eisschrank) entstandene Rückstand wurde abfiltriert und zuerst mit viel Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es wurden nur geringe Mengen von Substanz erhalten, als ein kristallinisches Pulver von schwärzlichgrauer Farbe.

Analyse:

0,3031 g Substanz gaben nach dem Veraschen 0,1070 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_6Cl_{12}Pt_2$:
Pt = 35,30 %.	Pt = 34,62 %.

Danach scheint es sich um ein normales Salz der Platinchlorwasserstoffsäure zu handeln, von der Formel: $C_{18}H_{18}N_6$, $2H_2PtCl_6$.

3. Salzsäure. Durch Lösen der Bandrowskischen Base in verdünnter Salzsäure in der Wärme wurde eine violette Lösung erhalten. Hieraus ließen sich aber keine analysierbaren Mengen von Substanz isolieren.

4. Oxalsäure und 5. Pikrinsäure wirkten sichtlich auf die Bandrowskische Base ein. Beim Zusammengeben von Pyridinlösungen Bandrowskischer Base und Oxalsäure schlug sofort die rotbraune Farbe der Bandrowskischen Base in eine blauviolette um. Beim Aufeinanderwirken von in Pyridin gelöster Bandrowskischer Base und Pikrinsäure entstand eine schöne, grüne Färbung, während in nitrobenzolischer Lösung eine schwärzlichblaue Substanz ausfiel. Trotz vielfacher Reinigungsversuche war es jedoch

nicht möglich, aus den so erhaltenen Stoffen analysierbare Produkte zu gewinnen.

VI. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Säureanhydriden und Säurechloriden.

1. Acetylderivat $C_{18}H_{14}N_6(CH_3CO)_4$.

Das Acetylderivat hatte bereits Bandrowski[1]) durch direktes Zusammenbringen der Bandrowskischen Base mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid dargestellt. Er erwärmte das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur und setzte danach viel Wasser hinzu; dann scheidet sich ein kirschroter Niederschlag ab, der aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Den Schmelzpunkt des so erhaltenen Stoffes fand Bandrowski zu 294°. Nach der Analyse mußte die Substanz das Tetraacetylderivat der Bandrowskischen Base sein.

Dieser Versuch wurde in der gleichen Weise wiederholt, und es wurden dabei aus 1 g Base 1,15 g Acetylderivat erhalten, was einer Ausbeute von 77% entspricht. Das Rohprodukt besaß noch eine ziemlich dunkelrote Farbe, erst nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol war die Substanz analysenrein. Diese bildet karminrote Kristallnadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer oder gar nicht löslich sind. Den Schmelzpunkt bestimmte ich zu 291°.

Analyse:

0,1204 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 19° und 720,5 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{26}O_4N_6$:
N = 17,11%	N = 17,28%

Dieses Acetylderivat ist also als Tetraacetylamido-

[1]) Ber. 1894 I S. 483.

diphenylparaazophenylen zu bezeichnen, und es kommt ihm folgende Formel zu:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (NH - CH_3CO)_4.$$

Diese Kondensation zwischen Bandrowskischer Base und Essigsäureanhydrid läßt sich auch in Pyridin ausführen. Ich ließ Essigsäureanhydrid in großem Überschuß auf Bandrowskische Base in Pyridinlösung einwirken, indem ich die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Nach Verlauf eines Tages hatten sich 0,8 g schöner, karminroter Kristalle abgeschieden, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 290 bis 291°. Die Ausbeute an Derivat betrug 53 %, wobei zu berücksichtigen ist, daß wohl ein Teil des Stoffes im Pyridin gelöst blieb. Trotzdem hier die tatsächliche Ausbeute geringer als bei dem Verfahren Bandrowskis ist, verdient diese Methode den Vorzug vor dem letzteren, da sie schneller zum Ziele führt und sogleich analysenreiche Produkte liefert.

Analyse:

0,1012 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 763 mm und 21°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{26}O_4N_6$:
N = 17,51 %.	N = 17,28 %.

2. Propylderivat.

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes geschah in gleicher Weise in Pyridinlösung wie die des Acetylderivates. 1,5 g Bandrowskische Base, die in 20 g Pyridin gelöst sind, werden mit 3,5 g Propionsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach eintägigem Stehen hatten sich 1 g rotgelber Kriställchen abgeschieden. Das Produkt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast gar nicht löslich, in Nitrobenzol und Pyridin löst es sich beim Erwärmen ganz leicht. Um analysenreine Substanz zu erhalten, mußte ich

das Rohprodukt 2 mal aus Nitrobenzol umkristallisieren. Es bildet dann zinnoberrote Kristalle, die bei 273° unter Zersetzung schmelzen.

Analysen:

0,1243 g Substanz gaben 17,9 ccm N bei 723 mm und 21°.
0,1131 g Substanz gaben 0,2741 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{34}N_6O_4$:
N = 15,91 %.	N = 15,50 %.
C = 66,10 %.	C = 66,40 %.
H = 6,77 %.	H = 6,32 %.

Nach den Analysenresultaten und der Bildungsweise ist der Stoff also Tetrapropylamido-diphenylparaazophenylen, von der Formel:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (NHC_2H_5CO)_4.$$

3. o-Phtalylderivat.

1 g in 20 g Pyridin gelöster Bandrowskischer Base wurden mit 2,5 g in etwas Pyridin gelöstem o-Phtalsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach eintägigem Stehen haben sich 0,9 g eines braunen Produktes abgeschieden, das mehrere Male aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Der so gewonnene reine Stoff bildet braunrote Kristallnädelchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind; sie schmelzen unter Zersetzung bei 295°.

Analysen:

0,1065 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 721 mm und 20°.
0,1257 g Substanz gaben 0,3242 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{22}N_6O_4$:
N = 14,11 %	N = 14,54 %
C = 70,34 %	C = 70,59 %
H = 4,17 %	H = 3,82 %.

Danach wäre der Stoff als Di-o-Phtalyl-tetra-amidodiphenylparaazophenylen anzusprechen, von der Gleichung:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \begin{matrix} (NH \cdot CO)_2 C_6H_4 \\ (NH \cdot CO)_2 C_6H_4 \end{matrix}$$

4. Benzoylderivat.

Zu 1 g in 20 g Pyridin gelöster Bandrowskischer Base gab ich 3 g Benzoylchlorid und erwärmte das Gemisch während einer Stunde auf dem Wasserbade. Am anderen Tage hatten sich 1,1 g eines braunen Stoffes abgeschieden. Nach zweimaligem Umkristallisieren desselben aus Nitrobenzol resultierten bräunliche Kristallflitter, die bei 295° nur etwas erweichten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln war die Substanz nicht löslich, ganz leicht dagegen in Nitrobenzol und Pyridin.

Analyse:

0,1392 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 718 mm und 19,5°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{46}H_{34}N_6O_4$:
$N = 11{,}41\,\%$	$N = 11{,}45\,\%$.

Nach der Entstehungsweise und nach der Analyse muß man den erhaltenen Stoff als Tetrabenzoylamidodiphenylparaazophenylen bezeichnen, und es kommt ihm die Formel zu: $C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (NH\,C_6H_5CO)_4$.

Oxalylchlorid und o-Phtalylchlorid wirkten auf eine Lösung von Bandrowskischer Base in Pyridin so heftig ein, daß dunkelgefärbte, zum Teil schmierige Reaktionsprodukte entstanden, aus denen analysierbare Stoffe nicht isoliert werden konnten.

VII. Einwirkung der Thioessigsäure auf die Bandrowskische Base.

Zu 1 g in 20 g Pyridin gelöster Bandrowskischer Base wurden 3 g Thioessigsäure gegeben. Die beiden Stoffe

reagierten augenblicklich aufeinander, die Lösung entfärbte sich, und es schied sich eine weiße Substanz ab. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Alkohol und Äther ergab sich eine Ausbeute von 1,5 g dieser Substanz. Da diese selbst in Pyridin und Nitrobenzol fast gar nicht löslich war, mußte sie ohne weiteres Umkristallisieren analysiert werden. Der Schmelzpunkt des Produktes liegt oberhalb 300°, bei dieser Temperatur war eine geringe Erweichung des Stoffes zu konstatieren.

Analysen:

0,0976 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 763,5 mm und 21°.
0,1112 g Substanz gaben 0,2597 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_4N_6$:
N = 17,33 %	N = 17,21 %
C = 63,72 %	C = 63,93 %
H = 5,76 %	H = 5,74 %.

Das Tetraacetylderivat der Bandrowskischen Base kann der hier gebildete Stoff nicht sein, denn die Eigenschaften dieses Acetylderivates sind von denjenigen des durch Einwirkung von Thioessigsäure auf die Bandrowskische Base entstandenen vollkommen verschieden. Aber dieser Stoff zeigt in seinen Eigenschaften eine volle Übereinstimmung mit denen des Stoffes, welchen Bandrowski[1]) erhielt, als er das Acetylderivat reduzierte, und der sich als Tetraacetylamido-diphenylparaphenylendiamin erwies. Auch die Analysenresultate stimmen mit den Werten dieses Reduktionsproduktes überein. Der von mir erhaltene Stoff ist demnach als Tetraacetylamido-diphenylparaphenylendiamin anzusehen, und es kommt ihm die Formel zu: $C_6H_4 — (NH)_2 — (C_6H_3)_2 \equiv (NH\,CH_3CO)_4$.

[1]) Ber. 1894, I S. 484.

VIII. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Säureestern.

1. Kondensation von Bandrowskischer Base mit Phenylisocyanat.

Phenylisocyanat wirkte auf die in Äther suspendierte Base sehr heftig ein. Beim Verdunsten des Äthers verblieb eine schwarze, amorphe Masse, die selbst in Nitrobenzol und Pyridin beim Erwärmen nur in äußerst geringen Mengen mit rotbrauner Farbe löslich ist; das so erhaltene Produkt wurde deshalb nicht weiter untersucht. Anders verlief die Reaktion, wenn man das Carbanil auf die in Pyridin gelöste Bandrowskische Base wirken ließ. Zu 1 g in 20 g Pyridin gelöster Bandrowskischer Base wurden schnell 5 g Carbanil gegeben und das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Danach hatten sich 1,5 g eines roten Körpers abgeschieden. Dieser war selbst in Pyridin und in Nitrobenzol in so geringem Grade löslich, daß aus seinen Lösungen nur winzige Mengen auskristallisierten. Zur Reinigung wurde deshalb die Substanz eine halbe Stunde lang mit Pyridin erwärmt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 55° getrocknet. Sie bildet dann einen zinnoberroten, pulverigen Stoff, der bei 300° noch nicht schmolz.

Analyse:

0,1128 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 718 mm und 13°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{46}H_{38}N_{10}O_4$:
$N = 17{,}79\,\%$	$N = 17{,}64\,\%$.

Nach der Entstehungsweise und nach dem Analysenresultat ist dem Stoff die Formel

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (NH - CO - NHC_6H_5)_4$$

zuzuschreiben. und er ist demnach als Diphenylparaazophenylen-tetraphenylharnstoff zu bezeichnen.

2. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Chlorkohlensäureäthylester.

Es wurde fein zerriebene Bandrowskische Base, die mit Kaliumkarbonat vermischt war, in einen großen Überschuß von Chlorkohlensäureäthylester eingetragen, und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde der Rückstand abfiltriert und mit Alkohol gut ausgewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol der so erhaltenen braunroten Substanz resultierte eine sehr geringe Menge eines hellroten Produktes. Dieses ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Nitrobenzol und Pyridin löst es sich in der Wärme ganz leicht. Der Schmelzpunkt des Stoffes betrug 281—282°.

Bessere Ausbeuten dieses Produktes wurden erzielt bei Verwendung von Pyridin als Verdünnungsmittel. Hierzu sei aber bemerkt, daß der Ester selbst mit dem Pyridin reagiert,[1]) doch ist ohne Zweifel die Affinität desselben zu der Bandrowskischen Base größer; er reagiert sichtlich zuerst mit der in Lösung befindlichen Bandrowskischen Base, und nur der verbleibende Überschuß tritt mit dem Pyridin in Reaktion. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Zusetzen von Wasser eine braune Substanz ab, die nach dem Auswaschen mit Alkohol eine hellrote Farbe zeigte. Die Eigenschaften dieses Stoffes sind die gleichen wie des oben beschriebenen. Bei der Herstellung wurde im einzelnen folgendermaßen verfahren. Zu 1,6 g in 25 g Pyridin gelöster Bandrowskischer Base gab ich 10 g — einen großen Überschuß — von Chlorkohlensäureäthylester und erwärmte das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Da sich nach eintägigem Stehen aus der Lösung nichts abgeschieden hatte, wurde diese mit Wasser versetzt, worauf eine rotbraune Substanz ausfiel, die beim Auswaschen

[1]) Zentralblatt 1901, I S. 287; D.R.P. 116 386.

mit Alkohol und Äther eine schöne, karminrote Farbe annahm. Ich erhielt 2 g dieses Stoffes, was einer Ausbeute von 67 % in bezug auf die theoretisch zu erhaltende Menge entspricht. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist der Stoff unlöslich, in Pyridin und Nitrobenzol ist er in der Wärme löslich. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gelangte ich zu karminroten Kristallnadeln, die einen Schmelzpunkt von 284—285° besitzen. Wohl infolge des höheren Reinheitsgrades dieser Substanz wurde der Schmelzpunkt hier etwas höher gefunden als bei dem mittels des früher beschriebenen Verfahrens gewonnenen Produkt.

Analysen:

0,1020 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 722 mm und 17°.
0,1050 g Substanz gaben 0,2303 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{34}N_6O_8$:
N = 13,59 %	N = 13,87 %
C = 59,82 %	C = 59,40 %
H = 6,02 %	H = 5,65 %.

Nach der Entstehungsweise und den Analysenresultaten liegt hier das Diphenylparaazophenylentetra-urethan vor von der Formel:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (NH - CO - OC_2H_5)_4.$$

Mit Oxaläther und Kaliumisocyanat reagierte auch in Pyridinlösung die Bandrowskische Base nicht.

IX. Kondensationsprodukte der Bandrowskischen Base mit Aldehyden.

Infolge der Schwerlöslichkeit der Bandrowskischen Base in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wurde zunächst versucht, Kondensationsprodukte durch direktes Zusammenbringen der Base in feinverteiltem Zustande mit den betreffenden Aldehyden zu gewinnen. Obwohl dabei eine

Erwärmung eintrat, so konnten trotz Anwendung der verschiedensten Bedingungen und durch mehrfaches Umlösen der erhaltenen Produkte einheitlich kristallisierte Stoffe nicht erhalten werden.

Zu besseren Resultaten kam ich, als ich Pyridin als Lösungsmittel der Bandrowskischen Base anwandte. Die Kondensationen in diesem Lösungsmittel wurden durchweg folgendermaßen vollzogen. Ich löste 1—2 g der Bandrowskischen Base in 20—30 g Pyridin und gab zu dieser Lösung den betreffenden Aldehyd direkt, falls er flüssig, in etwas Pyridin gelöst, falls er fest war, in einer Menge, die das $1^1/_2$—2fache der theoretisch erforderlichen betrug. Die Lösung wurde dann in einem Kölbchen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis das Kondensationsprodukt sich auszuscheiden begann, was 1—3 Stunden in Anspruch nahm. In manchen Fällen war auch nach noch längerem Erwärmen keine Abscheidung zu bemerken. Der Eintritt einer Reaktion konnte schon viel früher erkannt werden; es trat oft sofort, oft auch erst nach einigem Erwärmen ein Farbenumschlag ein, wobei die dunkelrote Farbe, die die Lösung der Bandrowskischen Base in Pyridin besitzt, einem helleren, meist gelblichen Ton wich. Nach eintägigem Stehen hatte sich bei den meisten Fällen der größte Teil des Kondensationsproduktes abgeschieden. Falls dies nicht der Fall war, wurde die Lösung in ein flaches Kristallisierschälchen gegossen, und bald fand dann infolge der Verdunstung des Pyridins eine reichliche Kristallisation statt. Um die neugewonnenen Stoffe von den oft auch schwerlöslichen Aldehyden vollkommen zu trennen, wurde das Reaktionsprodukt zunächst abfiltriert und auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen; hierauf wurde es einige Zeit mit einer größeren Menge Alkohol gekocht, abfiltriert, nochmals mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 55° getrocknet. Als Lösungsmittel zum Umkristallisieren kamen nur Nitrobenzol und Pyridin in Betracht, da alle er-

haltenen Kondensationsprodukte in Lösungsmitteln wie: Alkohol, Methylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Eisessig u. a. sehr schwer oder gar nicht löslich waren; auch in Nitrobenzol und Pyridin war die Löslichkeit der Stoffe oft noch ziemlich gering. Nitrobenzol wurde stets dann angewandt, wenn die betreffende Substanz in Pyridin allzu leicht löslich war, wie es manchmal der Fall war. Bei den aus Nitrobenzol umkristallisierten Stoffen mußte das abfiltrierte Produkt auf dem Tonteller mehrere Male mit Alkohol und Äther behandelt werden, um das Nitrobenzol vollständig zu entfernen, während bei den aus Pyridin umkristallisierten Substanzen ein Auswaschen auf dem Filter mit Pyridin, Alkohol und Äther genügte. Um analysenreine Produkte zu erhalten, mußte meist zweimal umkristallisiert werden; oft erfüllte auch schon ein einmaliges diesen Zweck, oft aber war auch drei- bis viermaliges erforderlich.

1. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Benzaldehyd.

Aus 2 g Bandrowskischer Base und 5 g Benzaldehyd wurden 3,1 g des Derivates erhalten. Das aus Nitrobenzol umkristallisierte Produkt bildet gelbe, seidig glänzende Nadeln, die bei 254° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen.

Analysen:

I. 0,1274 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 715 mm und 17,5°.
II. 0,1064 g Substanz gaben 11,7 ccm N bei 723 mm und 20°.
I. 0,0997 g Substanz gaben 0,2868 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.
II. 0,1094 g Substanz gaben 0,3152 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.
III. 0,1183 g Substanz gaben 0,3405 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.
N =	11,63 %	12,19 %	
C =	78,45 %	78,58 %	78,50 %
H =	5,52 %	5,77 %	5,74 %.

Berechnet für $C_{46}H_{38}N_6O_2$:
$N = 11{,}90\,\%$
$C = 78{,}15\,\%$
$H = 5{,}42\,\%$.

Nach den Analysenresultaten ist der Stoff aller Wahrscheinlichkeit nach das Di-benzaldehydamido-di-benzyliden-amido-diphenylparaazophenylen:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv [(C_6H_5CHOHNH)_2(C_6H_5CH : N)_2].$$

Diese Annahme wird auch durch das nachfolgend beschriebene Verhalten bestätigt.

Überführung des Di-benzaldehydamido-di-benzyliden-amido-diphenylparaazophenylen in Tetra-benzyliden-amido-diphenylparaazophenylen.

Verschiedene Proben des oben erhaltenen Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd wurden in einem Schwefelsäurebade 2 Stunden lang auf 260° erhitzt. Der so behandelte Stoff bildet ein bräunliches Pulver, welches bei 300° noch nicht schmolz.

Analysen:

0,1396 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 760 mm und 22°.
I. 0,1498 g Substanz gaben 0,4524 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.
II. 0,1129 g Substanz gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{46}H_{34}N_6$:
$N = 12{,}60\,\%$		$N = 12{,}54\,\%$
I.	II.	
$C = 82{,}36\,\%$	$81{,}99\,\%$	$C = 82{,}35\,\%$
$H = 5{,}38\,\%$	$5{,}35\,\%$	$H = 5{,}11\,\%$.

Nach diesen Resultaten und nach der Darstellung muß der vorliegende Stoff das Tetra-benzylidenamido-diphenylparaazophenylen sein von der Formel:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (C_6H_5CH : N)_4.$$

2. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Zimtaldehyd.

2 g Bandrowskische Base und 6 g Zimtaldehyd gaben 2,0 g orangegelber Kristallnädelchen; aus Pyridin umkristallisiert, wurde ihr Schmelzpunkt bei 271° gefunden, wobei sich der Stoff zersetzt.

Analysen:

0,1291 g Substanz gaben 12,33 ccm N bei 714,5 mm und 15°.
0,1053 g Substanz gaben 0,3237 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{54}H_{42}N_6$:
N = 10,64 %	N = 10,86 %
C = 83,84 %	C = 83,69 %
H = 5,82 %	H = 5,45 %.

Danach ist der erhaltene Stoff als Tetra-cinnamyliden-amido-diphenylparaazophenylen:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (N : CH - CH = CH - C_6H_5)_4$$

anzusprechen.

3. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Anisaldehyd.

2 g Bandrowskischer Base wurden mit 6 g Anisaldehyd in Pyridinlösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Am nächsten Tage hatten sich 1,5 g karminroter Kristalle abgeschieden, die abfiltriert wurden. Nach Verlauf einiger Tage kristallisierten aus der Lösung noch 1,4 g gelber Kristalle aus. Es hatten sich also hier zwei Stoffe abgeschieden, die sich schon durch ihr Äußeres als grundverschieden herausstellten. Die beiden verschiedenen Substanzen wurden je zweimal aus Pyridin umkristallisiert. So bildet der eine karminrote, glänzende Kriställchen, der andere hingegen erscheint in Form von strohgelben Nadeln. Beide Stoffe schmolzen bei 300° noch nicht.

Analysen:

a) des roten Stoffes.

0,1042 g Substanz gaben 14,1 ccm N bei 20° und 721 mm.
I. 0,1071 g Substanz gaben 0,2881 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.
II. 0,1135 g Substanz gaben 0,3059 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{34}H_{30}N_6O_2$:
N = 14,95 %		N = 15,16 %
I.	II.	
C = 73,36 %	73,50 %	C = 73,62 %
H = 5,73 %	5,87 %	H = 5,46 %.

Diese Analysen rechtfertigen die Annahme, daß hier das Di-anisylidenamido-di-amido-diphenylparaazophenylen vorliegt, von der Formel:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv [(NH_2)_2 (N : CH — C_6H_4 — OCH_3)_2].$$

b) des gelben Stoffes.

0,1030 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 721 mm und 21°.
I. 0,1040 g Substanz gaben 0,2888 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.
II. 0,1062 g Substanz gaben 0,2944 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{50}H_{42}N_6O_4$:
N = 10,80 %		N = 10,64 %
I.	II.	
C = 75,74 %	75,61 %	C = 75,90 %
H = 5,47 %	5,59 %	H = 5,36 %.

Seiner Analyse nach ist der Stoff des Tetra-anisylidenamido-diphenylparaazophenylen:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (N : CH — C_6H_4 — OCH_3)_4.$$

4. Kondensation der Bandrowskischen Base mit p-Nitrobenzaldehyd.

Aus 1 g Bandrowskischer Base und 3,3 g p-Nitrobenzaldehyd wurden 2,25 g Derivat erhalten. Zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, bildet dieser Stoff ein dunkelrotes Kristallmehl. Sein Schmelzpunkt liegt über 295°.

Analysen:

I. 0,1019 g Substanz gaben 17,6 ccm N bei 717 mm und 18,5°.
II. 0,1075 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 717 mm und 17,8°.
I. 0,1023 g Substanz gaben 0,2444 g CO_2 und 0,0367 g H_2O.
II. 0,1038 g Substanz gaben 0,2493 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{32}H_{24}N_8O_4$:
I.	II.	
N = 19,08 %	18,76 %	N = 19,19 %
C = 65,16 %	65,50 %	C = 65,72 %
H = 4,01 %	3,87 %	H = 4,14 %.

Danach liegt also hier das Di-para-nitrobenzyliden-amido-di-amido-diphenylparaazophenylen vor:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv [(NH_2)_2 (N : CH — C_6H_4NO_2)_2].$$

5. Kondensation der Bandrowskischen Base mit p-Chlorbenzaldehyd.

1 g Base und 3,2 g p-Chlorbenzaldehyd ergaben 1,3 g Derivat. Gereinigt wurde dasselbe durch dreimaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Der reine Stoff erscheint als ein weißes Kristallpulver, bei 302° schmilzt er noch nicht.

Analysen:

0,1183 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 761 mm und 21°.
I. 0,1094 g Substanz gaben 0,2747 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
II. 0,1102 g Substanz gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{46}H_{30}N_6Cl_4$:
N = 10,71 %		N = 10,40 %
I.	II.	
C = 68,48 %	68 49 %	C = 68,32 %
H = 4,11 %	4,04 %	H = 3,74 %.

Nach der Analyse liegt das Tetra-p-chlorbenzyliden-amido-diphenylparaazophenylen vor.

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (N : CH — C_6H_4Cl)_4.$$

6. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Vanillin.

1 g Bandrowskischer Base und 3 g Vanillin ergaben 1,1 g Kondensationsprodukt. Zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, stellt es ein gelblichweißes Kristallpulver dar. Die Substanz schmolz bei 301° unter Zersetzung.

Analysen:

0,1199 g Substanz gaben 10,3 ccm N bei 761 mm und 18,5°.
0,1021 g Substanz gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{50}H_{42}N_6O_8$:
N = 10,07 %	N = 9,84 %
C = 70,33 %	C = 70,22 %
H = 5,05 %	H = 4,95 %.

Danach ist der Stoff als Tetra-vanillidenamidodiphenyl-paraazophenylen anzusprechen von der Formel:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv [N : CH - C_6H_3(OCH_3)(OH)]_4.$$

7. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Piperonal.

Auf 2 g Bandrowskische Base wirkten 6 g Piperonal ein; die Ausbeute an rohem Derivat betrug 2,4 g. Dieses wurde zur Entfernung etwa noch anhaftenden Aldehyds längere Zeit mit Pyridin gekocht, gut ausgewaschen und dann viermal aus Pyridin umkristallisiert. Das reine Produkt bildet gelbliche Kristallblättchen, die sich bei 255° bräunen und bei 278° schmelzen.

Analysen:

0,1134 g Substanz gaben 9,3 ccm N bei 759 mm und 18°.
I. 0,1240 g Substanz gaben 0,3205 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.
II. 0,1093 g Substanz gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{50}H_{34}N_6O_8$:
$N = 9{,}61\,\%$		$N = 9{,}93\,\%$
I.	II.	
$C = 70{,}49\,\%$	$70{,}56\,\%$	$C = 70{,}89\,\%$
$H = 4{,}47\,\%$	$4{,}32\,\%$	$H = 4{,}05\,\%$.

Nach den erhaltenen Analysenwerten ist zu schließen, daß hier das Tetra-piperonylidenamido-diphenylparaazophenylen vorliegt,

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2 \equiv (N : CH — C_6H_3 = O_2 = CH_2)_4.$$

8. Kondensation der Bandrowskischen Base mit p-Oxybenzaldehyd.

Aus 1 g Bandrowskischer Base und 3 g p-Oxybenzaldehyd wurden 1,0 g Derivat erhalten. Aus Pyridin umkristallisiert, erscheint es in gelblichweißen Kriställchen, die bei 302° noch nicht schmolzen.

Analysen:

0,1198 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 722 mm und 16,5°.
I. 0,1112 g Substanz gaben 0,2909 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
II. 0,1033 g Substanz gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{46}H_{38}N_6O_6$:
$N = 11{,}03\,\%$		$N = 10{,}91\,\%$
I.	II.	
$C = 71{,}34\,\%$	$71{,}42\,\%$	$C = 71{,}65\,\%$
$H = 5{,}38\,\%$	$5{,}30\,\%$	$H = 4{,}97\,\%$.

Nach den Analysenresultaten ist der Stoff aller Wahrscheinlichkeit nach das Di-p-Oxybenzaldehydamido-di-p-oxybenzylidenamido-diphenylparaazophenylen, dem die Formel zukommt:

$$C_6H_4 = N_2 = (C_6H_3)_2$$
$$\equiv [(NH — CHOH — C_6H_4 — OH)_2 (N : CH — C_6H_4 — OH)_2].$$

9. Kondensation der Bandrowskischen Base mit Salicylaldehyd.

Aus 1 g Bandrowskischer Base und 2,5 g Salicylaldehyd wurden 2 g eines kristallinischen Stoffes erhalten, welcher aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Er bildete dann schöne orangegelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt über 295° liegt.

Analysen:

0,1085 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 715 mm und 18,7°.
I. 0,1003 g Substanz gaben 0,2700 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
II. 0,1027 g Substanz gaben 0,2765 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

Gefunden:

		N = 11,16 %
	I.	II.
C =	73,42 %	73,43 %
H =	5,14 %	5,27 %

Berechnet für:

1. $C_{46}H_{34}N_6O_4$	2. $C_{46}H_{38}N_6O_6$	3. $C_{46}H_{36}N_6O_5$
N = 11,45 %	10,91 %	11,17 %
C = 75,16 %	71,65 %	73,36 %
H = 4,67 %	4,97 %	4,83 %.

Formel 1) sieht den Fall vor, daß 4 Aldehydmoleküle sich mit einem Molekül Bandrowskischer Base kondensieren, Formel 2), daß 2 Moleküle Aldehyd sich mit 2 Amidogruppen eines Moleküls Bandrowskischer Base kondensieren, während 2 andere Moleküle Aldehyd sich an die beiden übrig bleibenden Amidogruppen der Bandrowskischen Base anlagern, und Formel 3), daß 4 Aldehydmoleküle unter Austritt von 3 Molekülen Wasser mit einem Molekül Bandrowskischer Base in Reaktion treten. Beim Vergleich der erhaltenen Analysenresultate mit diesen berechneten Werten zeigt sich die beste Übereinstimmung mit dem Fall 3).

10. Kondensation der Bandrowskischen Base mit m-Nitrobenzaldehyd.

1 g Bandrowskischer Base und 3,3 g m-Nitrobenzaldehyd ergaben 1,25 g Kondensationsprodukt, welches aus Pyridin zweimal umkristallisiert wurde. Es resultierten gelbe Kristalle, deren Schmelzpunkt über 295° liegt.

Analysen:

0,1144 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 714,5 mm und 18°.
I. 0,1085 g Substanz gaben 0,2528 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.
II. 0,1022 g Substanz gaben 0,2376 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.

Gefunden:

N = 15,81 %

	I.	II.
C =	63,54 %	63,38 %
H =	3,97 %	3,94 %

Berechnet[1]) für:

1. $C_{46}H_{30}N_{10}O_8$	2. $C_{46}H_{34}N_{10}O_{10}$	3. $C_{46}H_{32}N_{10}O_9$
N = 16,47 %	15,81 %	16,13 %
C = 64,91 %	62,27 %	63,57 %
H = 3,56 %	3,87 %	3,72 %.

Hier sind ebenfalls 4 Moleküle Aldehyd mit der Bandrowskischen Base unter Austritt von 1 Molekül Wasser in Reaktion getreten.

11. Kondensation der Bandrowskischen Base mit m-Chlorbenzaldehyd.

Aus 2 g Bandrowskischer Base und 6,2 g Aldehyd wurden 1,8 g einer braunen Substanz gewonnen. Der durch viermaliges Umkristallisieren gereinigte Stoff bildet bräunliche Kristalle, die bei 300° noch nicht schmolzen.

---

[1]) vgl. S. 59.

Analysen:

0,1021 g Substanz gaben 0,0705 g AgCl.

I. 0,0940 g Substanz gaben 0,2292 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.

II. 0,0931 g Substanz gaben 0,2273 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.

Gefunden:

$Cl = 17{,}08\,\%$

	I.	II.
C =	66,50 %	66,59 %
H =	4,02 %	4,16 %

Berechnet[1]) für:

1. $C_{46}H_{30}N_6Cl_4$	2. $C_{46}H_{34}N_6O_2Cl_4$	3. $C_{46}H_{32}N_6OCl_4$
Cl = 17,54 %	16,78 %	17,17 %
C = 68,32 %	65,40 %	66,83 %
H = 3,74 %	4,06 %	3,90 %.

Die Analysen weisen darauf hin, daß auch hier 4 Moleküle Aldehyd mit 1 Molekül Bandrowskischer Base unter Austritt von 1 Molekül Wasser sich kondensiert haben.

Mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Oenantol, Chloralhydrat reagierte — auch in Pyridinlösung — die Bandrowskische Base überhaupt nicht.

X. Versuche über den Einfluß der salpetrigen Säure auf die Bandrowskische Base.

Es wurden in folgender Weise Versuche ausgeführt. Etwa 0,5 g Bandrowskische Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung auf 200—300 ccm verdünnt. Zu der Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung bei beständigem Rühren aus einer Bürette genau 1,6 %ige Natriumnitritlösung zugetropft. Schon nach dem Einfallen weniger Tropfen Nitritlösung nahm die vorher rote Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe an. Von Zeit zu Zeit wurde

[1]) vgl. S. 59.

die Lösung mit Jodkaliumstärkepapier geprüft. Die Feststellung freier salpetriger Säure stieß auf Schwierigkeiten, weil sichtlich die entstehenden Produkte nach Erlangung einer gewissen Konzentration beim Aufträufeln auf das Papier nach wenigen Augenblicken sich zersetzten. Es wurde festgestellt, daß bei einem Versuch 0,5 g Bandrowskische Base 20,6 ccm der Nitritlösung verbrauchten, bei einem zweiten Versuch brauchten 0,4 g Base 16,7 ccm Nitritlösung und bei einem dritten 0,4 g Base 17,2 ccm Nitritlösung. Unter der Annahme, daß alle vier Amidogruppen der Bandrowskischen Base in Diazogruppen übergeführt werden, mußten 0,5 g Bandrowskischer Base 27,1 ccm und 0,4 g Base 21,7 ccm der angewandten Natriumnitritlösung verbrauchen. Aber schon nach Zufügen von $^3/_4$ dieser Menge trat die bleibende Blaufärbung ein.

Die diazotierte Flüssigkeit mit R-Salz zu kuppeln gelang nicht. Nach Hinzufügen einer entsprechenden Menge dieses Salzes zu der mit Natriumacetat neutralisierten Lösung trat weder ein Farbenumschlag ein noch schied sich aus der Flüssigkeit — auch nach längerem Stehen im Eisschrank — irgend etwas ab. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die diazotierte Flüssigkeit wurde ein Destillat erhalten, welches einen eigenartigen tolunitrilartigen Geruch hatte; aus der Flüssigkeit selbst schied sich ein braunes, amorphes Pulver aus, welches sich nicht charakterisieren ließ.

Schluß und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden experimentellen Untersuchungen lassen sich hauptsächlich in folgendem zusammenfassen:

1. Bei der Behandlung von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd haben auf die Ausbeute an Bandrowskischer Base die Konzentration des p-Phenylen-

diamins, die Menge des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds, die Dauer der Einwirkung und die Temperatur einen wesentlichen Einfluß.

2. Es erwies sich, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf p-Phenylendiamin letzteres nicht vollständig zur Bandrowskischen Base oxydiert wird, und ein anderer beträchtlicher Teil des p-Phenylendiamins ist noch nach Wochen nachweisbar.

3. Die Oxydation des p-Phenylendiamins mittels Kaliumferricyanid ist dagegen eine sehr rasche und fast quantitative.

4. Der Stickstoff der Bandrowskischen Base läßt sich nach der gewöhnlichen Kjeldahlschen Methode nicht vollständig bestimmen.

5. Die Bandrowskische Base enthält kein Kristallwasser.

6. Die Bandrowskische Base bildet Salze, und zwar konnte das normale Salz der Schwefelsäure und der Platinchlorwasserstoffsäure erhalten werden.

7. Die Kondensation der Bandrowskischen Base mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, o-Phtalsäureanhydrid, Benzoylchlorid verläuft normal.

8. Die Thioessigsäure kondensiert sich nicht nur mit der Bandrowskischen Base, sondern sie wirkt gleichzeitig auf diese reduzierend ein.

9. Phenylisocyanat und Chlorkohlensäureäthylester reagieren mit der Bandrowskischen Base unter Bildung eines Harnstoffs bezw. eines Urethans.

10. Zwischen der Bandrowskischen Base und folgenden Aldehyden: Zimtaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Vanillin und Piperonal verläuft die Kondensation in der Weise, daß vier Moleküle der genannten Aldehyde sich mit einem Molekül Bandrowskischer Base unter Austritt von vier Molekülen Wasser vereinigen.

11. Bei der Reaktion zwischen der Bandrowskischen Base und Benzaldehyd oder p-Oxybenzahldehyd konden-

sieren sich nur zwei Moleküle dieser Aldehyde mit der Base, während zwei andere sich anlagern. Beim Erhitzen des mit Benzaldehyd erhaltenen Produktes traten weitere zwei Moleküle Wasser aus, und es bildet sich ein Kondensationsprodukt vom Typus der normalen Schiffschen Basen.

12. p-Nitrobenzaldehyd gibt mit der Bandrowskischen Base einen Stoff, der durch Kondensation von nur zwei Molekülen Aldehyd mit einem Molekül Bandrowskischer Base entstanden ist.

13. Anisaldehyd bildet mit der Bandrowskischen Base gleichzeitig Kondensationsprodukte von dem unter 10. angebenen Typus und demjenigen unter 12.

14. Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und m-Chlorbenzaldehyd reagieren mit der Bandrowskischen Base in der Weise, daß Verbindungen resultieren, die durch Kondensation von vier Molekülen dieser Aldehyde mit einem Molekül Bandrowskischer Base unter Abspaltung von nur drei Molekülen Wasser sich gebildet haben.

15. Salpetrige Säure wirkt auf die Bandrowskische Base ein, doch entstehen dabei keine kuppelungsfähigen Diazogruppen.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Am 22. Januar 1892 wurde ich, Ernst Joachim Goldstein, zu Aschersleben als Sohn des Kaufmanns Max Goldstein geboren. Ich besuchte zunächst die Vorschule des Gymnasiums zu Aschersleben, dann die dortige Realschule, die Realschule zu Greifswald und die Oberrealschule zu Halberstadt; an letzterer legte ich Ostern 1910 die Reifeprüfung ab. Nun widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Dieses Studium setzte ich im Wintersemester 1910/11 an der technischen Hochschule zu Berlin fort, und die nächsten Semester verbrachte ich wieder in München, wo ich meine Studien auch vollendete. Im Januar 1912 bestand ich das anorganische Verbandsexamen und im Juni 1912 das organische Verbandsexamen. Außerdem legte ich im März 1913 die Vorprüfung zum Nahrungsmittelchemikerexamen ab.